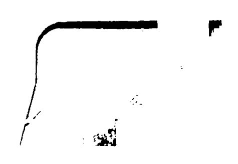
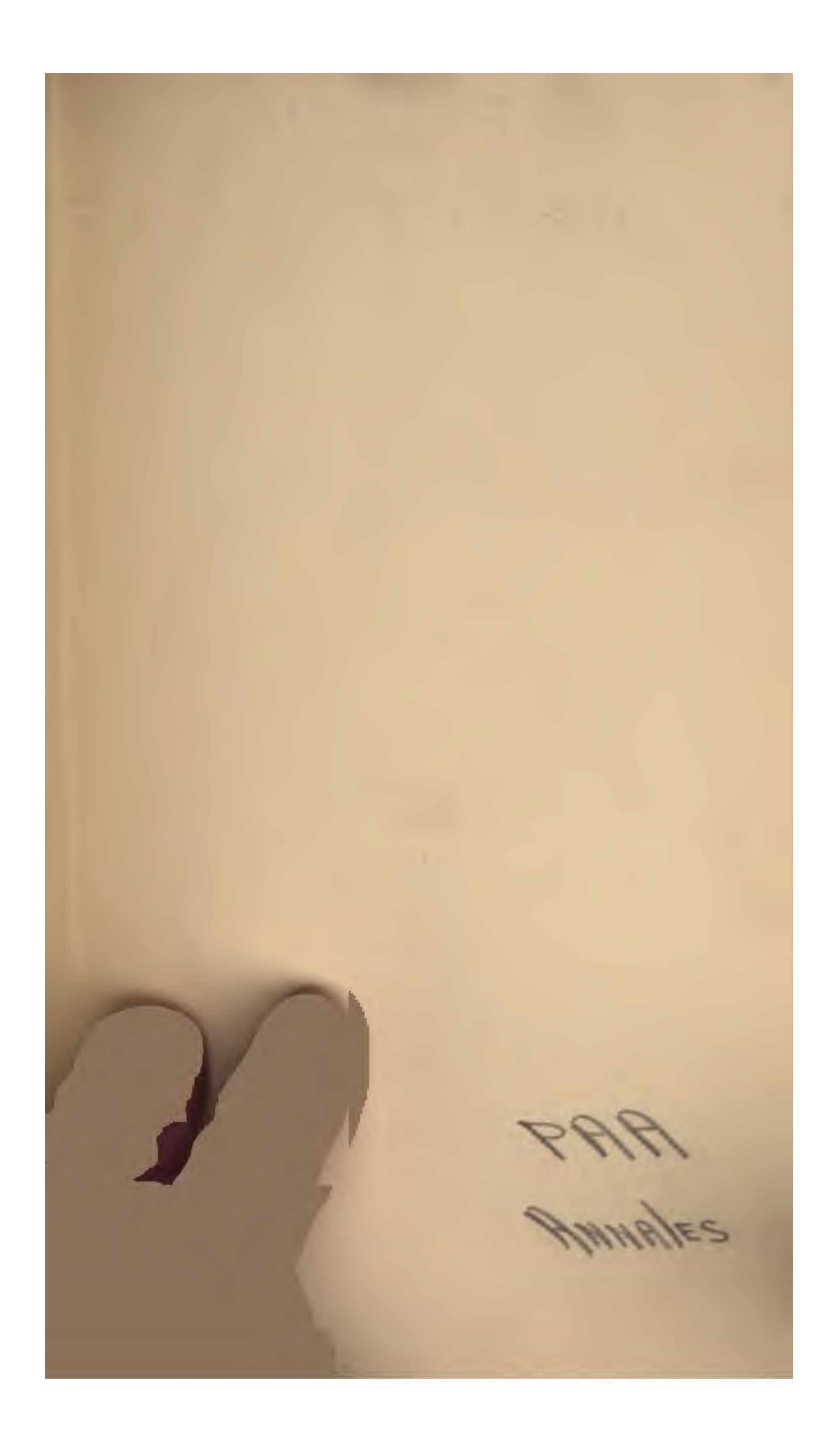








ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME II.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1904

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'AMORTISSEMENT DES OSCILLATIONS ET LA « FATIGUE D'ÉLASTICITÉ » ;

PAR M. H. BOUASSE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

1. L'expérience que je vais étudier est très vulgaire et d'une technique relativement simple. Si imparfaite qu'elle soit au point de vue théorique, elle permet des vérifications, *a posteriori*, presque immédiates de propositions que j'ai trouvées par des méthodes plus correctes. *Elle consiste à étudier l'amortissement d'un corps suspendu librement à un fil métallique et oscillant autour de ce fil comme axe, sous l'influence de l'élasticité de torsion du fil,* ce qui est banal, *en prenant quelques précautions pour le lancement du corps suspendu,* ce qui ne l'est plus du tout. Et, en effet, si jusqu'à présent cette expérience, répétée des milliers de fois par de nombreux expérimentateurs, n'a rien donné ou à peu près, c'est qu'ils ne précisaient pas comment l'oscillation était obtenue.

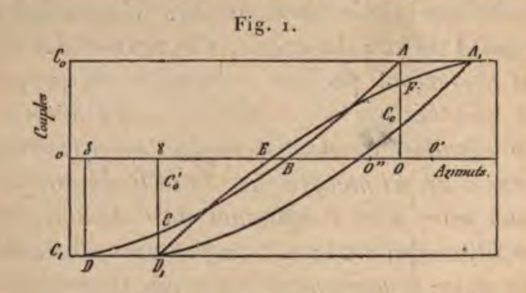
La méthode que j'emploie consiste à tordre le fil d'un angle connu, à l'extrémité de l'oscillation, quand le corps suspendu (que je supposerai être un disque et que j'appellerai l'*oscillateur*) est au repos. C'est une opération tout à fait semblable que l'on exécute quand on tient à la main

l'extrémité d'un fil qui supporte un poids, et qu'on veut entretenir les oscillations de ce pendule; on déplace très légèrement la main sur une horizontale au moment où le pendule atteint son élongation maxima. Cette méthode *d'entretien* a été employée systématiquement par Hirn, mais dans des expériences sur la résistance de l'air qui n'ont aucun rapport avec celles-ci.

Avant de dire par quels moyens expérimentaux j'ai réalisé cette technique, je vais en faire une étude sommaire, ne serait-ce que pour montrer toute la complexité théorique d'une opération qui semble dès l'abord très simple.

2. Pour préciser la discussion, je supposerai que les courbes de torsion : 1° ont une forme indépendante de la vitesse avec laquelle elles sont parcourues; 2° peuvent être sensiblement représentées par la parabole unique

Fig. 1.



$C = \alpha - B\alpha^2$, qu'on utilisera toujours à partir du point où $\frac{dC}{d\alpha} = 1$, quelles que soient ses translations parallèles dans le plan. Je renverrai pour les explications nécessaires à ces hypothèses à mes deux Mémoires publiés dans ces *Annales* (*Torsion des fils fins*, t. XI, 1897, XVII et note; *Pertes d'énergie dans les phénomènes de torsion*, t. XIV, 1898). Nous nous débarrasserons ensuite de ce que ces hypothèses ont de trop étroit.

Soit à l'extrémité d'une oscillation $\overline{OA} = C_0$ le couple;

le disque oscillant librement, la courbe de torsion est ABCD, représentée par l'équation

$$C + C_0 = \alpha - B\alpha^2.$$

Pour $\alpha = 0$, on a $C = -C_0$, $\frac{dC}{d\alpha} = 1$; l'origine de la courbe est en A.

Si nous faisons abstraction de la résistance de l'air (toujours faible, dans les conditions qui seront réalisées, par rapport à ce qu'on appelle le *frottement intérieur du fil*), le disque s'arrêtera quand on sera parvenu en un point C de la courbe de torsion, tel que l'on ait

$$\text{aire } \overline{AOB} = \text{aire } \overline{BC\gamma}.$$

La condition est réalisée pour l'angle $\alpha_0 = \overline{O\gamma}$, tel que

$$C_0 - \frac{\alpha_0}{2} + \frac{B\alpha_0^2}{3} = 0.$$

Le couple $C'_0 = \overline{C\gamma}$ est donné par la relation

$$C'_0 + C_0 = \alpha_0 - B\alpha_0^2.$$

C'est alors que nous produirons *par en haut* la torsion $\overline{\gamma\delta} = \mathfrak{T}$, que nous appellerons *lancement*. C'est absolument comme si nous amenions brusquement le disque de l'azimut figuré par γ à l'azimut figuré par δ. La courbe de torsion est *continuée* suivant CD, et nous parvenons au couple C_1 donné par la relation

$$C_1 + C_0 = \alpha_0 + \mathfrak{T} - B(\alpha_0 + \mathfrak{T})^2.$$

Le disque repart ensuite en sens contraire et les phénomènes se reproduisent tant que le lancement systématique est entretenu. L'étude *apparente* du parcours mesuré sur le disque est $\overline{O\gamma} = \alpha_0$.

En admettant l'identité des courbes d'aller et retour, si $C_1 > C_0$, l'étendue apparente du parcours $O\gamma = \alpha_0$ ira en croissant d'une oscillation à la suivante; si $C_1 < C_0$,

elle ira en décroissant. Enfin si $C_1 = C_0$, on aura atteint l'étendue d'équilibre et *si les courbes ne se déforment pas par l'usage*, on pourra maintenir indéfiniment une oscillation d'étendue constante.

Voici quel est alors le système des courbes parcourues. On part suivant $\overline{ABC}$; le point A correspond au couple C_0, le point C au couple C'_0. Pendant le lancement (courbe CD) l'azimut du disque restant invariable, on parcourt la droite $\overline{CD_1}$. On repart suivant D_1EF. Le lancement correspond à la courbe FA_1; mais l'azimut du disque restant invariable pendant le lancement, on parcourt la droite FA et l'on revient au point initial A.

Nous avons supposé, pour préciser, que l'équation de la courbe de torsion est une parabole; il importe peu, les conclusions persistent quelle que soit la forme.

Mais comme cette forme est généralement inconnue, ou en tout cas représentée par une équation transcendante, il y aura peu de choses à tirer de l'étude quantitative des variations de α_0 pendant le lancement. Il est évident que, d'une manière générale, le travail fourni (aire $\gamma CD\delta$) n'a qu'un rapport lointain avec l'effet utile mesuré par l'accroissement du couple $\overline{D\delta} - \overline{C\gamma} = C_1 - C'_0$, pendant la torsion de l'extrémité supérieure.

Au contraire, l'étude qualitative des variations de α_0, quand l'équilibre est à peu près atteint, va nous fournir de précieux renseignements, d'autant plus qu'ils seront indépendants de la résistance de l'air que nous ne pouvons pas immédiatement mesurer.

3. Nous constaterons dans un très grand nombre de cas qu'en prolongeant l'expérience avec un lancement τ constant, l'étendue α_0 passe par un maximum puis décroît. Ce phénomène prouve que les courbes de torsion peuvent se déformer par l'usage. Dans l'assimilation de la courbe à une parabole, il correspond à une augmentation du coefficient B, ou plus exactement à une augmentation du

rapport du coefficient de α^2 au coefficient de α que nous prenons toujours égal à 1 pour simplifier.

Nous aurons à chercher en quoi le phénomène précédent se rapproche de ce qu'on appelle *fatigue d'élasticité*, expression fort mal choisie et qui ne s'applique d'ailleurs à rien de bien défini.

4. Il peut se faire que les courbes de torsion ne soient pas identiques dans un sens ou dans le sens opposé. Il en résulte des déplacements du cycle dans le plan que nous allons étudier.

Soient toujours C_0 et C_1 les valeurs absolues des deux couples extrêmes, quand l'équilibre est obtenu entre l'effet du lancement $\mathfrak{T}$ et l'amortissement par ce que nous appellerons *frottement intérieur*, sans attacher aucun sens concret à cette expression. Soient

$C + C_0 = \alpha - B_0\alpha^2$ la courbe qui amène du couple C_0 au couple C_1,
$C + C_1 = \alpha - B_1\alpha^2$ » C_1 » C_0.

Nous aurons pour le premier parcours les conditions suivantes :

$$-C_0 + \frac{\alpha_0}{2} - \frac{B_0\alpha_0^2}{3} = 0,$$
$$C_1 + C_0 = \alpha_0 + \mathfrak{T} - B_0(\alpha_0 + \mathfrak{T})^2,$$

et pour le second les deux équations symétriques

$$-C_1 + \frac{\alpha_1}{2} - \frac{B_1\alpha_1^2}{3} = 0,$$
$$C_1 + C_0 = \alpha_1 + \mathfrak{T} - B_1(\alpha_1 + \mathfrak{T})^2.$$

Il est évident que pour une somme donnée $C_1 + C_0$, quelle que soit sa répartition entre les couples C_1 et C_0, à la courbe la plus infléchie correspond le plus grand parcours. En d'autres termes, si $B_0 < B_1$ (ce qui revient à dire que la première courbe est plus rectiligne que la seconde), on doit avoir

$$\alpha_0 + \mathfrak{T} < \alpha_1 + \mathfrak{T}, \qquad \alpha_0 < \alpha_1.$$

Il résultera de là un mouvement de reptation pendant le lancement. On part du couple C_0 et de l'azimut figuré par le point O, suivant une courbe (B_0) ABCD, on revient par une autre courbe (B_1), on retrouve le couple C_0 et la période se trouve complète pour un azimut différent. Cet azimut est figuré par un point O′ si $B_0 < B_1$, par un point O″ si $B_0 > B_1$.

En définitive, pendant le lancement, lorsque les cycles sont fixés comme forme et que le phénomène est arrivé à sa limite, le déplacement des azimuts des extrémités des oscillations indique immédiatement que les courbes limites du cycle ne sont pas les mêmes à l'aller et au retour.

Il y a dans le cas précédent inégalité des couples C_0 et C_1. Il est facile de montrer que la courbe la moins infléchie part du couple plus petit pour arriver au couple plus grand. Pour préciser, si $B_0 < B_1$, $C_0 < C_1$.

En effet C'_0 diffère d'autant plus de C_0, et par conséquent est d'autant plus petit, que la courbe est plus infléchie; de même le lancement $\mathfrak{T}$ produit un accroissement $\overline{CD_1} = C_1 - C'_0$ d'autant plus petit que la courbe est plus infléchie; donc C_1 est d'autant moins grand par rapport à C_0 que la courbe est plus infléchie; il peut être d'ailleurs plus petit ou plus grand. Quand la périodicité est obtenue à l'aide de deux courbes différentes, il faut donc qu'à la courbe la plus infléchie corresponde la diminution de couple; c'est-à-dire qu'elle aille du couple C_1 au couple C_0, si $C_1 > C_0$. Or, d'après nos conventions, le coefficient B_1 lui correspond.

Dans tout ce paragraphe, nous admettons que les deux courbes, ramenées à une même origine, sont représentées par les formules

$$C = \alpha - B_0\alpha^2, \qquad C = \alpha - B_1\alpha^2.$$

Le raisonnement précédent vaut encore si les couples de l'une sont, pour les mêmes azimuts, toujours infé-

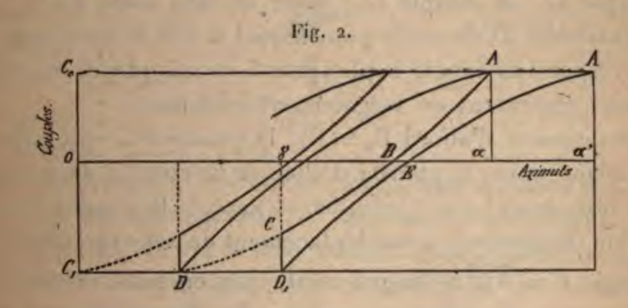
rieurs aux couples de l'autre, quelles que soient les équations. Mais il peut se faire que les courbes soient différentes et ne satisfassent pas à cette condition. Par exemple, que l'une soit au début plus redressée que l'autre, et plus infléchie à la fin. Le déplacement des azimuts des extrémités n'indique alors plus rien de net, et suivant l'étendue on peut obtenir des déplacements de sens inverses.

5. Les dissymétries que nous avons appris à étudier au numéro précédent proviennent de déformations antérieurement subies, ou du lancement même. Il faut bien en effet commencer par tordre dans un sens ou dans l'autre et il peut se produire de ce chef une dissymétrie, chaque fois que $\mathfrak{C}$ n'aura pas une valeur très petite.

On peut même accroître ces dissymétries par un lancement particulier.

Supposons que les torsions de l'extrémité supérieure du fil soient produites toujours dans un sens invariable, non plus toutes les demi-oscillations, mais seulement

Fig. 2.



toutes les oscillations. Voici quelles seront alors les équations de conditions (*fig.* 2).

On part du couple C_0 (point A); on parvient à l'azimut α_0, donné par l'équation (courbe ABC)

$$-C_0 + \frac{\alpha_0}{2} - \frac{B_0 \alpha_0^2}{3} = 0 \qquad (\alpha_0 = \overline{\alpha\gamma} \text{ dans la figure}).$$

On produit alors le lancement $\mathfrak{T} = \overline{DD_1}$ et l'on aboutit au couple C_1, donné par l'équation

$$C_1 + C_0 = \alpha_0 + \mathfrak{T} - B_0(\alpha_0 + \mathfrak{T})^2.$$

L'azimut restant constant pendant le lancement, on parcourt la droite CD_1.

On laisse alors revenir le disque de lui-même, il doit aboutir au même couple initial C_0. On a donc

$$-C_1 + \frac{\alpha_1}{2} - \frac{B_1 \alpha_1^2}{3} = 0,$$

$$C_1 + C_0 = \alpha_1 - B_1 \alpha_1^2.$$

On parcourt la courbe D_1EA'; $\alpha_1 = \overline{\gamma\alpha'}$.

On conçoit que dans ce mode de lancement les déformations permanentes seront toujours plus considérables dans le sens du lancement $\mathfrak{T}$. Il résultera généralement une dissymétrie. Étudions le phénomène d'un peu plus près.

6. Nous devons revenir, sans fournir d'énergie, du couple C_1 au couple C_0; donc on doit avoir $C_1 > C_0$. L'extrémité D du cycle pour lequel se fait le lancement $\mathfrak{T}$ correspond au couple le plus grand, et cela que les courbes soient également ou inégalement infléchies.

Supposons d'abord $B_0 = B_1$; la quantité $C_1 + C_0$ étant la même pour la courbe d'aller et la courbe de retour, on doit avoir $\alpha_0 + \mathfrak{T} = \alpha_1$, $\alpha_0 - \alpha_1 = \mathfrak{T}$. Il y a donc reptation du parcours avec déplacement de ses extrémités de l'angle $\mathfrak{T} = \overline{AA'}$ à chaque oscillation en sens inverse du lancement. En effet, la position du disque au bout des oscillations dépend seulement des angles α_0 et α_1 et en particulier de leur différence. Mais rien n'empêche que les courbes soient inégalement infléchies. Le déplacement est alors plus ou moins grand que $\mathfrak{T}$.

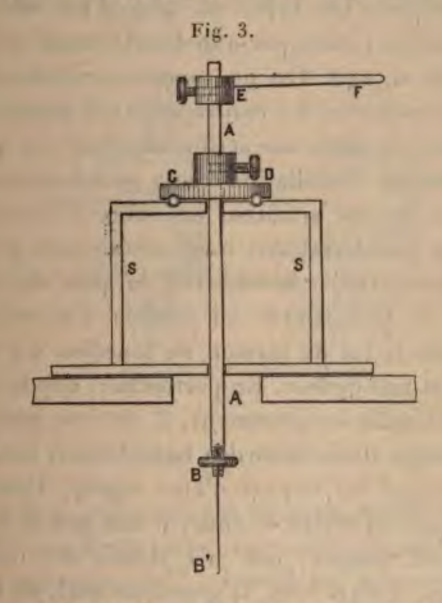
Si la courbe $\overline{ABC}$ qui va de C_0 à C_1, à laquelle correspond B_0 et sur laquelle se fait le lancement, est plus

infléchie ($B_0 > B_1$), le déplacement $\overline{AA'}$ est plus petit que τ. Si elle est moins infléchie ($B_0 < B_1$), le déplacement $\overline{AA'}$ est supérieur à τ.

Je vais indiquer par quel procédé on peut réaliser les lancements dont il vient d'être parlé.

7. *Appareils employés.* — La figure 3 montre la

Fig. 3.



partie essentielle de l'appareil. Une tige de laiton AA de 1^{cm} de diamètre tourne à frottement doux dans un support SS; elle est d'ailleurs maintenue à hauteur constante par une pièce CD qui tourne à billes sur le même support SS. Le fil BB' est fixé axialement par un écrou serrant un filet légèrement conique. La tige AA est sciée diamétralement à son extrémité et une trace axiale permet de régler exactement la position du fil. Un bras EF peut être lié à la tige AA par une bague et une vis de pression.

On conçoit qu'il suffit par un procédé quelconque de faire mouvoir l'extrémité F du bras entre des buttoirs

convenablement écartés pour obtenir le lancement. Les procédés employés seront différents suivant les cas.

Opération effectuée à la main. — Le cas le plus simple est celui où l'opération peut être effectuée à la main.

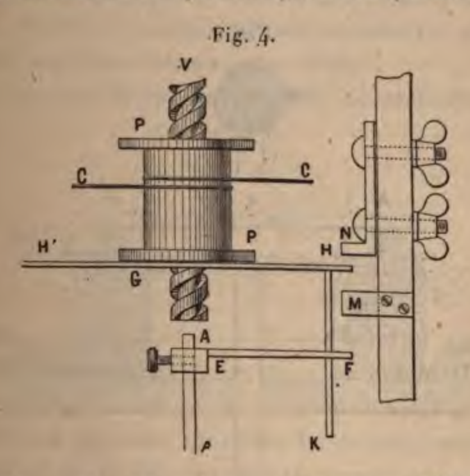
Si l'angle ϖ est petit, le bras F est mobile entre deux buttoirs; l'un est fixe, l'autre est fixé à l'écrou d'une vis micrométrique. Le bras est tiré d'un côté par un caoutchouc, de l'autre par une ficelle tenue à la main et sur laquelle on agit. On peut employer comme intermédiaires des leviers et des contrepoids qui permettent de ne pas exercer à la main une action continue, ce qui devient fatigant lorsque l'oscillation a une grande durée; mais la description de ces artifices, variables d'ailleurs avec la disposition du laboratoire, nous entraînerait trop loin.

Nous avons déjà insisté sur le peu de correction théorique de la méthode ici étudiée. La technique est simple, mais la loi de torsion en fonction du temps est complexe et mal définie. En particulier, que le lancement se fasse à la main ou autrement, il ne faut pas que le fil ait eu le temps de se détordre notablement pendant qu'il s'opère, ce qui lui impose d'être rapide. Pour qu'il ne devienne pas un véritable choc, il faut que la durée d'oscillation soit longue; elle n'a jamais été inférieure à 20 secondes. Malgré cela, la grandeur seule du lancement est connue avec précision; sa rapidité, dont l'importance n'est cependant pas négligeable, ne l'est pas. D'ailleurs, quand le lancement s'opère mécaniquement, si la loi de la vitesse est alors déterminée sinon connue, il devient à peu près impossible de ne pas avoir un arrêt brusque à la fin du lancement, c'est-à-dire un choc qui ébranle plus ou moins le fil. Nous aurons l'occasion de signaler les conséquences de cet ébranlement.

Quand l'angle ϖ de lancement dépasse une circonférence, un artifice particulier devient nécessaire (*fig.* 4). Le bras F est terminé par une fourchette dans laquelle

passe la tige HK tenue par la pièce de laiton HH'. Celle-ci est rivée à un fort écrou qui se déplace sur une grosse tige de fer filetée, fixée elle-même verticalement dans le prolongement du fil et de la tige AA qui le supporte. L'écrou sert lui-même de poulie ; une corde CC est tendue d'un côté par un caoutchouc et de l'autre tenue à la main par des intermédiaires quelconques. La pièce HH' bute

Fig. 4.

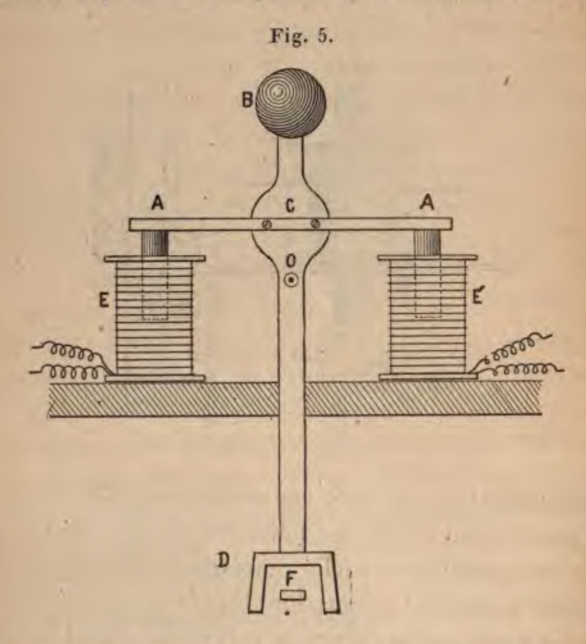


soit sur l'arrêt fixe M, soit sur un arrêt mobile N qui est tenu par l'écrou d'une tige filetée verticale jouant le rôle de vis micrométrique : on l'a représenté schématiquement comme fixé par des boulons dont les écrous sont à oreilles. Quand on agit sur la corde, la pièce HH' prend un mouvement hélicoïdal ; on peut donc faire $\mathfrak{T}$ égal à un nombre quelconque de demi-circonférences (pratiquement de 0 à 10), en déplaçant plus ou moins l'arrêt mobile N. On reconnaît dans ce dispositif un artifice analogue à celui qui est employé dans les machines à diviser. On peut le construire très aisément avec une *vis d'établi*.

8. *Opération automatique*. — L'opération ne se fait bien automatiquement que si $\mathfrak{T}$ est petit. Le bras F est donc mobile entre un buttoir fixe et un buttoir fixé à

l'écrou d'une vis micrométrique. Son extrémité se trouve (*fig.* 5) entre les bras d'une fourche D placée à l'extrémité de la pièce BCD : celle-ci est mobile autour de l'axe horizontal O à peu près parallèle au bras F. Quand BCD oscille autour de O, la fourche entraîne le bras F. Voici comment on obtient le mouvement de va-et-vient. La pièce ACA porte à ses extrémités deux cylindres de fer,

Fig. 5.



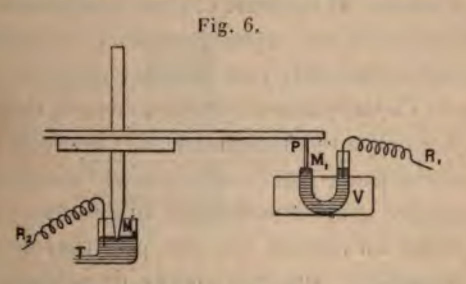
qui pénètrent à moitié dans les bobines EE. D'ailleurs la lentille de plomb B élève le centre de gravité du système mobile au-dessus de l'axe O. Si, par un procédé quelconque, on excite un instant l'une des bobines, le système est attiré par elle et vient dans une position qu'il conserve après la cessation du courant. Reste à exciter l'une des bobines, quand l'oscillateur atteint l'une des extrémités de son parcours. Pour cela il porte une pointe P (*fig.* 6) en laiton qui ferme le circuit $R_1 M_1 M_2 R_2$ d'un relai. Il y

a un tube et un relai correspondant à chaque extrémité de l'oscillation. Quand on étudie l'amortissement des oscillations libres de l'oscillateur, on supprime le mercure M_2 par le tube T.

On emploie des relais pour deux raisons. La première est de ne faire passer qu'un courant faible à travers les contacts mercuriels qui se maintiennent ainsi plus propres. La seconde est de pouvoir lancer à la main : on agit directement sur les armatures des relais.

Pour renouveler les surfaces M_1 de mercure (*fig.* 6)

Fig. 6.



sans arrêter l'appareil, on verse du mercure par les longs côtés des tubes en U : l'excès est recueilli dans le vase V sur lequel le tube est mastiqué.

La course du bras F (*fig.* 3 et 5) est réglée de manière que la pointe P arrive juste au contact des mercures M_1. Il y a une petite marge, parce que le frottement du mercure sur la pointe limite l'oscillation : si d'ailleurs le lancement est trop grand, l'appareil de cesse pas de fonctionner. On peut entretenir indéfiniment l'oscillation avec une amplitude constante à une petite fraction de degré près.

9. *Autres modes d'entretien automatique.* — Il existe deux modes principaux d'entretien du mouvement sinusoïdal d'un oscillateur. On produit une impulsion au passage par la position d'équilibre; on effectue une torsion quand l'oscillateur est au repos au bout des oscillations.

Le premier procédé ne change pas la période, mais il est difficile de maintenir une amplitude constante. Le second peut modifier assez notablement la période, mais on arrive plus aisément à obtenir un lancement invariable pendant une expérience et variable d'une expérience à l'autre suivant une loi connue. C'est pourquoi j'ai choisi ce mode d'entretien.

Quoi qu'il en soit, il est nécessaire d'obtenir des fermetures de circuit, et l'emploi de contacts à mercure est une gêne dont on peut chercher à se passer : le problème n'est pas résolu. Il faudrait obtenir une fermeture de circuit en projetant un rayon lumineux ou calorifique sur un appareil approprié; tout contact matériel serait ainsi supprimé. Théoriquement les procédés de déclenchement à l'aide d'un rayon sont nombreux. Le rayon est réfléchi par un miroir porté par l'oscillateur et l'on peut s'en servir pour produire le déclenchement au passage en un point.

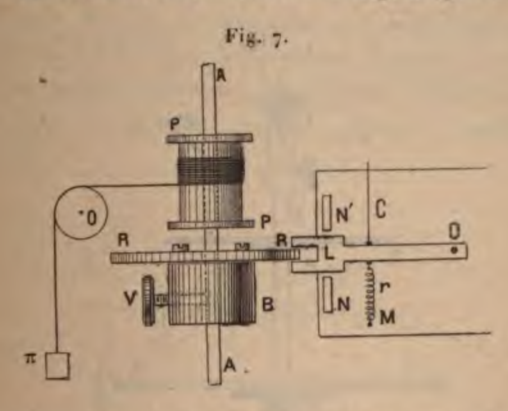
S'il tombe un instant sur une pile thermo-électrique, sur un bolomètre, sur une plaque de sélénium, on peut *théoriquement* se servir soit de la force électromotrice produite dans le premier cas, soit de la variation de résistance des deux autres appareils supposés équilibrés sur un pont de Wheatstone, pour exciter un relai sensible et, par cet intermédiaire, effectuer telle opération mécanique que l'on voudra. Malheureusement la pile thermo-électrique n'est pas assez sensible; le bolomètre et le sélénium, qui le sont beaucoup plus, ont le défaut sinon de ne pas obéir instantanément, du moins de ne pas revenir immédiatement à l'état initial. On sait avec quelle lenteur une plaque de sélénium éclairée reprend sa résistance primitive.

On peut imaginer d'autres procédés; la lumière fait éclater une étincelle en diminuant la résistance de l'air, agit donc par cet intermédiaire sur un cohéreur, puis sur un relais, etc. Mais un tel appareil serait si sujet à déré-

glage et si complexe que je n'ai pas jugé opportun de chercher à le réaliser.

10. *Lancement dans un sens unique.* — L'appareil est représenté figure 7. La tige AA (*fig.* 3) est entraînée dans un sens toujours le même par la corde et le contre-poids π. Une roue d'échappement vissée contre la pièce B, peut être rendue solidaire de l'axe AA par la vis de pression V. Elle est faite d'une roue d'engrenages en laiton

Fig. 7.

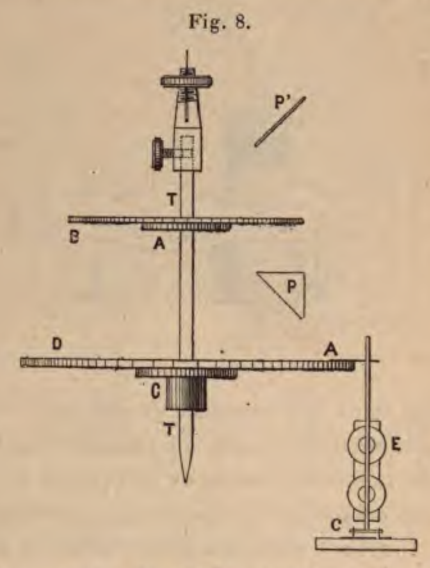


qu'on trouve dans le commerce et dont on a laissé seulement une dent sur n : on en possède tout un jeu de manière à faire varier l'angle de lancement ϖ. L'échappement est obtenu par la fourche dessinée schématiquement en LO, et tournant dans un plan radial et normal à la roue autour de l'axe horizontal O. Elle est ramenée par un ressort r contre un buttoir N, et peut être tirée vers le haut par une corde C ou par un électro-aimant dont l'armature est soudée à la tige OL. Le lancement consiste soit à tirer brusquement la corde et à la lâcher immédiadiatement après, soit à faire passer un courant instantané dans l'électro.

Les roues dont on s'est servi avaient 78 dents; on a pu obtenir des lancements de $\frac{2}{78}$, $\frac{3}{78}$, $\frac{6}{78}$, $\frac{13}{78}$, $\frac{26}{78}$, $\frac{39}{78}$, $\frac{78}{78}$ de la circonférence.

11. *Description de l'oscillateur.* — La figure 8 montre la disposition la plus générale de l'oscillateur. Sur une tige T de laiton sont fixés des disques A et C formant des plates-formes sur lesquelles reposent le disque en verre gradué B et le ou les disques de cuivre ou d'aluminium D. Le fil est tenu par une pince dont la figure fait immédiatement comprendre la forme. Le serrage se fait toujours par un écrou se vissant sur un filet tracé sur une surface

Fig. 8.



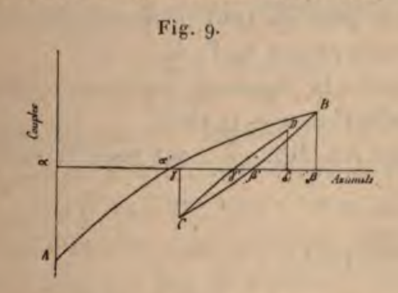
légèrement conique. On lit les divisions du disque avec une lunette, par réflexion sur un prisme P à réflexion totale : les divisions se détachent sur le petit carré de papier blanc vivement éclairé P'. On lit le dixième de degré. On voit à droite de la figure un électro-aimant et son armature : je reviendrai sur son emploi au n° 30. Dans certains cas, on mesure l'amplitude des oscillations par la méthode de Poggendorff, par réflexion sur un miroir vertical plan fixé à la tige TT.

Quand on se sert du disque de verre, l'oscillateur est

enfermé dans une caisse pour éviter les courants d'air. Quand on utilise la méthode de Poggendorff, l'oscillateur se trouve dans une petite salle où l'on n'entre pas. On observe en se plaçant dans une salle voisine à travers une cloison en planches. Pendant mes expériences, j'avais trois installations complètes, pour permettre aux fils employés de se reposer.

12. *Étude de l'amortissement.* — L'oscillateur une fois lancé, on l'abandonne à lui-même. Étudions comment vont diminuer les amplitudes. Négligeons l'amortissement par l'air. Soit $A\alpha$ le couple initial (*fig.* 9); l'oscillateur

Fig. 9.



se met en mouvement, passe par une vitesse angulaire maxima pour le couple nul en α' et s'arrête au point B correspondant à l'azimut β, quand les aires $A\alpha\alpha'$ et $B\alpha'\beta$ sont égales. Il repart ensuite suivant $B\beta'C$ et s'arrête au point C, quand les aires $B\beta\beta'$ et $C\beta'\gamma$ sont égales. Et ainsi de suite.

Nous appellerons *étendues* des parcours successifs les angles $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, ..., pour les demi-oscillations successives; elles sont mesurées par le chemin parcouru entre un repos et le repos suivant. Nous les désignerons par les symboles A_1, A_2, ..., A_n.

Il est important de remarquer que, dans l'ignorance où nous sommes généralement de la forme des courbes de torsion, la variation de ces étendues ne nous apprend absolument rien sur les pertes d'énergie.

Lorsque le fil est parfaitement élastique, l'énergie potentielle, quand la vitesse de l'oscillateur est nulle, est proportionnelle au carré du couple, et par conséquent au carré de l'étendue de la demi-oscillation *qui va avoir lieu*. Quand le fil n'est plus parfaitement élastique, la courbe de torsion étant encore à peu près rectiligne dans les parties $A\alpha'$, $B\beta'$, ..., on peut encore dire qu'*approximativement* l'énergie potentielle aux points A, B, C, ..., est proportionnelle aux carrés des couples $A\alpha$, $B\beta$, $C\gamma$, ... Mais l'expérience ne nous donne pas ces couples; elle nous fournit seulement les étendues $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, ..., dont les carrés ne sont plus du tout proportionnels aux énergies potentielles aux points A, B, C, ...

Par exemple, la figure 9 représente l'amortissement pour la courbe $C = \alpha - 0,15\alpha^2$.

Les couples $A\alpha$, $B\beta$, ..., ont pour valeurs :

1 0,618 0,514

dont les carrés sont

1 0,382 0,264

Les étendues $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, ... ont pour valeurs :

2,764 1,445 1,163

dont les carrés sont dans les rapports

1 0,274 0,177

La diminution d'énergie potentielle calculée avec les étendues est beaucoup trop rapide. La loi d'amortissement nous donne donc des renseignements qui n'ont aucun rapport avec les variations d'énergie potentielle.

13. *Définition du décrément.* — Soient A_1 et A_2 deux étendues successives; nous considérons la quantité δ définie par l'équation

$$\delta = \frac{A_1}{A_2} - 1 = \frac{A_1 - A_2}{A_2}.$$

La quantité $1+\delta$ est donc le facteur par lequel il faut multiplier A_2 pour obtenir A_1.

Elle coïncide au facteur 2 près avec ce qu'on appelle le *décrément logarithmique* quand l'oscillation peut être représentée par l'expression

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\lambda t} \sin \omega t$$

et que l'amortissement est suffisamment petit. Soit, en effet, T la période; on a

$$A_1 = \alpha_0 \left[1 + e^{-\lambda \frac{T}{2}}\right], \qquad A_2 = \alpha_0 \left[e^{-\lambda \frac{T}{2}} + e^{-\lambda T}\right].$$

D'où, en développant et négligeant les quantités petites,

$$\lambda T = 2 \frac{A_1 - A_2}{A_2} = 2\delta.$$

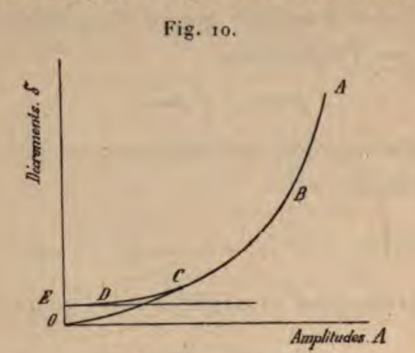
Nous représenterons la quantité δ en fonction de l'étendue moyenne $A = \frac{A_1 + A_2}{2}$. Nous nous proposons donc d'étudier la courbe $\delta = f(A)$. A la vérité, l'expérience ne nous fournit que quelques points de cette courbe qui n'existe que par un artifice de raisonnement. Mais, si nous remplaçons un phénomène essentiellement discontinu par un phénomène continu, cela revient à dire que, si l'étendue initiale avait été peu différente, nous aurions trouvé une autre série de points qui se seraient placés sur la même courbe; ou encore que si l'on avait diminué par un procédé quelconque l'une des étendues, les points déterminés ensuite se seraient encore placés sur la même courbe. Quand δ est suffisamment petit, on peut le déterminer par la comparaison de deux étendues séparées par un nombre quelconque de parcours. Les coordonnées du point ainsi défini de la courbe sont alors

$$\delta = \sqrt[n-1]{\frac{A_1}{A_n}} - 1, \qquad A = \frac{A_1 + A_n}{2},$$

formules rapidement calculables.

En particulier, supposons que la courbe de torsion satisfasse à l'équation $C = \alpha - B\alpha^2$; on vérifiera aisément que la courbe $\delta = f(A)$ est représentée en ABCO (*fig.* 10).

Fig. 10.



Si l'étendue est très petite, on peut remplacer la courbe $\delta = f(A)$ par sa tangente dont l'équation est $\delta = \frac{2B}{2}A$. Le décrément δ s'annule pour une étendue nulle et peut être considéré comme proportionnel à l'étendue, quand celle-ci est petite.

Influence de la résistance de l'air. — Ce que nous mesurons est l'amortissement total dû à l'air et au frottement intérieur. Mais la valeur absolue des δ intéresse assez peu et ce sont surtout les variations de la courbe $\delta = f(A)$ que nous nous proposons d'étudier. Or, si l'on admet les formules de Stockes, on sait que la partie du décrément due à l'air est constante; son action sera donc uniquement de relever la courbe entière vers le haut, sans aucune modification de forme.

Si l'on ne veut pas admettre les formules de Stockes, toujours est-il certain que l'effet de l'air ne dépend que de l'étendue et de la période; la partie δ_1 de δ qui a pour cause la résistance de l'air est une fonction inconnue mais bien déterminée de l'étendue, $\delta_1 = f_1(A)$. Les variations de la courbe $\delta = f(A)$ ne peuvent provenir de l'air, pourvu que la période soit à peu près invariable.

14. *Positions d'équilibre. Dédoublement de la courbe* δ. — Au n° XLIII de mon Mémoire *Sur la torsion des fils fins,* je précise pourquoi l'on doit distinguer les positions d'équilibre dynamique de la position statique. Pendant l'oscillation, le fil passe par les positions d'équilibre dynamique quand la vitesse est maxima : la méthode actuelle ne nous permet pas de les déterminer. Quant à la position d'équilibre statique, on ne peut la calculer que si l'on connaît à l'avance la courbe entière $\delta = f(A)$; on peut alors chercher quel sera l'azimut pour une étendue de parcours nulle.

Par exemple, si le décrément est constant, ce qui revient à dire que le mouvement peut être représenté par l'équation

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\lambda t} \sin \omega t,$$

on sait que la position d'équilibre définitive peut s'obtenir comme première approximation par la détermination des azimuts pour lesquels le disque revient trois fois de suite au repos. C'est ainsi que l'on procède pour déterminer quelle est la position d'équilibre d'une balance, le zéro d'un galvanomètre, etc. Mais la courbe $\delta = f(A)$ étant généralement complexe et inconnue *a priori,* il est illusoire d'employer la même méthode dans le cas général.

Il peut arriver que la courbe δ se dédouble; les points sont alternativement sur l'une ou l'autre courbe. On est alors assuré que les courbes qui limitent le parcours sont inégalement infléchies à l'aller et au retour : c'est la preuve d'une dissymétrie hélicoïdale dans le fil, dissymétrie produite, soit par le lancement, soit par un traitement antérieur, soit par une cause elle-même dissymétrique agissant pendant les oscillations libres du disque [1].

---

[1] *Remarque sur une Note de MM. Cornu et Baille* (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 1001). Rien ne montre mieux à quel point ma façon de voir les phénomènes diffère de celle à laquelle on

En particulier, superposons au mouvement oscillatoire dû à un fil symétrique un mouvement continu dans un sens unique. Il en résultera des décréments se plaçant sur deux courbes distinctes. Réciproquement, nous pourrons toujours interpréter le fait que les décréments se placent sur des courbes distinctes, en disant que le fil se détord d'une manière continue pendant ses mouvements oscillatoires. Remplaçant les courbes distinctes par la courbe moyenne, il nous sera toujours possible de calculer le déplacement dans un sens unique qui, superposé au mouvement oscillatoire symétrique, redonnerait les courbes distinctes. Vu le peu de renseignements que nous fournit la méthode que j'étudie dans ce Mémoire, il y aura toujours, dans une telle interprétation, une grande part d'arbitraire; il est d'ailleurs bien invraisemblable que la détorsion, dans un sens unique, dont nous faisons l'hypothèse, ne soit pas elle-même une fonction des torsions et, par conséquent, une fonction périodique du temps, que la méthode actuelle est impuissante à déterminer.

était habitué, que la discussion d'une Note de MM. Cornu et Baille. Ils supposent que l'oscillation n'est pas infiniment petite et que les couples ont un moment représenté par une fonction $\varphi(\alpha)$ de l'angle de torsion, *développable par la formule de Taylor*. Ils se bornent à envisager les termes en α et en α^2 et mettent l'équation du mouvement sous la forme

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} + h\frac{d\alpha}{dt} + s\alpha = \varpi\alpha^2.$$

Ils ont donc affaire à une oscillation dissymétrique et à un frottement proportionnel à la vitesse. J'ai discuté ailleurs la légitimité du terme en $\frac{d\alpha}{dt}$ et montré qu'elle est plus que douteuse. Étudions seulement comment ils introduisent la dissymétrie. Elle tient à ce que $\varpi\alpha^2$ est positif pour toute valeur positive ou négative de α, tandis que le signe de $s\alpha$ change pour $\alpha = 0$. *L'oscillation se trouve donc séparée en deux parties dissymétriques par l'azimut* $\alpha = 0$, les courbes d'aller et de retour se superposant, à l'effet près du terme en $\frac{d\alpha}{dt}$. Pour moi, au contraire, l'azimut $\alpha = 0$ n'a pas d'importance particulière; la dissymétrie ne provient pas de la valeur de l'azimut, mais du sens actuel de la vitesse.

15. *Forme de la courbe au voisinage de l'origine.* — On sait depuis longtemps que, pour de très petites amplitudes, δ n'est pas proportionnel à A, mais qu'au contraire il est constant. La courbe aboutit donc toujours normalement à l'axe des décréments et ne passe pas par l'origine. Elle prendra, par exemple, la forme ABCDE que nous rencontrerons souvent comme résultat de l'expérience.

J'ai exposé dans un article du *Journal de Physique* (*Petites oscillations de torsion*, I, 1902), ce qu'on sait sur la position de la droite ED et, par conséquent, sur la valeur limite de δ pour les amplitudes très petites. J'y renvoie le lecteur.

La question qu'il faut d'abord résoudre est celle-ci : Quelle est la longueur de la partie rectiligne ED? Au-dessous de quelle amplitude peut-on espérer avoir un décrément constant?

Je rappelle d'abord le procédé d'évaluation numérique des torsions dont j'ai montré les avantages dans un article du *Journal de Physique* (VIII, 1899). Il consiste à évaluer la torsion par le *nombre* quotient du déplacement réel d'un point pris sur la surface du fil à l'extrémité libre, par la longueur du fil. Soit, par exemple, un fil de 1^{m} de long et de 1^{mm} de diamètre. On le tord d'un tour. Un point de l'extrémité libre décrit un tour complet; il parcourt donc $3^{mm},1416$. La longueur du fil est 1000^{mm}; la torsion vaut donc 0,003142. Il est commode d'annoncer le résultat en millièmes. On peut dire que la torsion d'un tour pour un fil de 1^{m} ou plus généralement, la torsion de 0,01 tour-centimètre vaut 3,142 millièmes, si le fil a 1^{mm} de diamètre.

Ceci posé, reprenons l'un des Mémoires les plus complets sur l'amortissement dans les *petites* oscillations, celui de Tomlinson (*Phil. Trans.*, 1886), et cherchons l'ordre des torsions employées. L'auteur observe par la

méthode de Poggendorff sur une échelle à 1^m. Le déplacement du spot (du repos au repos) est inférieur à 70^{cm}; l'étendue du parcours est donc inférieure à 20^n. Les fils employés ont 6^m de long et généralement 1^{mm} de diamètre; les parcours sont donc inférieurs à $3^o,3$ pour un fil de 1^m de long et de 1^{mm} de diamètre, ou si l'on veut à $\frac{1}{108}$ de circonférence. L'étendue du parcours (du repos au repos) est donc inférieure à 0,0291 millièmes.

En définitive, dans les expériences de Tomlinson où les décréments sont sensiblement constants et où, par conséquent, l'on se trouve sur la partie horizontale ED de la courbe δ, les étendues des parcours sont toujours *inférieures* à 0,03 millièmes. Un parcours égal à 0,03 millièmes correspond à peu près à 3° pour un fil de 1^m de long et de 1^{mm} de diamètre.

Ce qui précède ne prouve pas que, pour des parcours plus étendus, on n'aura plus un décrément constant. Cependant, même pour des fils assez fortement étirés à filière, il ne faut pas dépasser beaucoup cette étendue de parcours, pour sortir de la partie horizontale de la courbe δ.

Ainsi, pour une étendue de 20° et un fil de cuivre étiré de 22 pour 100, de $0^{mm},545$ de diamètre et de 65^{cm} de long, le décrément n'est plus constant. Le parcours est alors, il est vrai, de 0,15 millième environ, soit 5 fois la limite de Tomlinson; mais les décréments sont assez fortement décroissants. D'ailleurs, rien ne dit que l'étendue où δ devient constant ne dépende pas des parcours antérieurement subis.

Or, on peut étudier les décréments pour le fil précédent avec des parcours de plus de 600°, soit 150 fois plus grands que la limite de Tomlinson. Donc, si intéressante que puisse être la partie terminale horizontale de la courbe $\delta = f(A)$, elle représente une très petite partie du phénomène; on s'étonne qu'elle ait pu jusqu'à

présent hypnotiser les physiciens, au point de leur faire négliger tout le reste. Il y a même tout à parier que bien des contradictions seraient levées, si elle était étudiée, non plus comme phénomène unique, mais comme aboutissement d'un phénomène plus général. Je dirai plus loin quelles difficultés expérimentales on rencontre (n° 20).

16. *Relation entre le lancement $\mathfrak{T}$ et le décrément au début de la courbe δ quand cesse le lancement.* — Supposons qu'on soit parvenu, par des lancements suffisamment nombreux, à un parcours fixé. Arrêtons le lancement et étudions les étendues successives des parcours décroissants A_1, A_2, ... Supposons que l'on puisse assimiler la courbe de torsion à une parabole. Si l'étendue des parcours est petite, il est facile d'obtenir l'expression du lancement $\mathfrak{T}$ en fonction de l'étendue pour le parcours fixé. Soit C_0 le couple au début et à la fin du parcours en valeur absolue, $C = \alpha - B\alpha^2$ la parabole. On doit satisfaire aux équations

$$2C_0 = A + \mathfrak{T} - B(A + \mathfrak{T})^2,$$

$$C_0 = \frac{A}{2} - \frac{BA^2}{3};$$

d'où

$$A - \frac{2BA^2}{3} = A + \mathfrak{T} - B(A + \mathfrak{T})^2.$$

Si A est petit, on trouve la solution approchée

$$\mathfrak{T} = \frac{BA^2}{3}.$$

Cherchons de même quelle serait la décroissance $A_1 - A_2$ de l'amplitude sans lancement.

On doit satisfaire aux équations

$$C_0 = \frac{A_1}{2} - \frac{BA_1^2}{3},$$

$$C_0 + C_1 = A_1 - BA_1^2,$$

$$C_1 = \frac{A_2}{2} - \frac{BA_2^2}{3},$$

où C_0 et C_1 sont les couples au début des parcours A_1 et A_2 ; d'où

$$\frac{A_1}{2} - \frac{2B}{3} A_1^2 = \frac{A_2}{2} - \frac{BA_2^2}{3}.$$

Si A est petit, on a la solution approchée

$$A_1 - A_2 = \frac{2BA^2}{3}.$$

On tire de cette dernière relation $\delta = \frac{2B}{3} A$, formule annoncée au n° 13.

Si donc l'étendue du parcours est petite, on a simplement $A_1 - A_2 = 2\mathfrak{T}$.

Si l'étendue du parcours est grande, $A_1 - A_2$ est inférieure à $2\mathfrak{T}$; si enfin la courbe s'aplatit beaucoup (auquel cas elle ne peut plus être représentée par une parabole, il faut des exponentielles), $A_1 - A_2$ peut devenir sensiblement égal à $\mathfrak{T}$.

Supposons, par exemple, que nous voulions entretenir un parcours fixé entre les couples $C_0 = \pm 1$ avec la courbe de torsion $C = \alpha - 0,1\,\alpha^2$. Le parcours total, y compris le lancement, doit satisfaire à l'équation $2 = \alpha - 0,1\,\alpha^2$; d'où $\alpha = 2,764$. Partant du couple $C_0 = +1$, en négligeant la résistance de l'air, le disque irait de lui-même au couple $C_1 = 0,812$ qui correspond à l'azimut $2,377$. Donc le lancement doit avoir la valeur

$$\mathfrak{T} = 2,764 - 2,377 = 0,387.$$

A un moment donné, supprimons le lancement. L'étendue du premier parcours sans lancement, que nous appellerons A_1, sera donc $A_1 = 2,377$ et le couple terminal sera $C_1 = 0,812$. Calculons l'étendue du parcours suivant. Il sera donné par l'équation

$$-0,812 + \frac{A_2}{2} - \frac{0,1}{3} A_2^2 = 0, \qquad \text{d'où} \qquad A_2 = 1,853.$$

La diminution $A_1 - A_2 = 0,524$; elle est notablement inférieure à $2\mathfrak{E} = 0,774$.

De cette discussion nous retiendrons la conclusion suivante : comme on peut toujours assimiler à une parabole la courbe de torsion quand on en prend seulement une petite portion, dans les limites où les coefficients de cette courbe restent invariables, c'est-à-dire où les étendues des parcours sont petites, les lancements $\mathfrak{E}$ sont proportionnels aux carrés des étendues des parcours fixés, et le décrément est représenté par une droite, quand le disque oscille librement.

17. Avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus pour la forme de la courbe $\delta = f(A)$, je vais rappeler ce que les Mémoires des autres auteurs nous ont appris sur la question; je montrerai au cours de mon exposé comment les expériences actuelles confirment et étendent les résultats énoncés antérieurement par moi-même.

J'aurai fait à peu près complètement l'historique quand j'aurai cité un petit Mémoire de lord Kelvin (*Encyclopédie britannique,* 9ᵉ édition, article Élasticité, nᵒˢ 34 et 39) dont je traduis les passages essentiels :

« *c*. L'oscillation diminue dans les fils d'aluminium beaucoup plus rapidement de l'amplitude 20 à l'amplitude 10, quand l'amplitude initiale est 40, que quand elle est 20. Ainsi, avec un certain fil, on a trouvé que (en trois séries d'expériences) l'amortissement :

de l'amplit. init.	40	à l'amplitude	20	se faisait en	56, 64, 64 oscill.
de l'amplitude	20	»	10	»	96, 98, 96 »

L'amortissement de l'amplitude initiale 20 à l'amplitude 10 se faisait en 112 oscillations.

» *d*. Un fil qui a été maintenu en vibrations environ toute la journée, et cela pendant plusieurs jours consécutifs, présente alors un frottement intérieur beaucoup plus grand qu'un autre qui a été laissé au repos. Ainsi

deux fils identiques de cuivre furent chargés de la même manière le 26 avril, leurs extrémités étaient fixées selon le même procédé. Le n° 2 fut mis en vibration plus souvent que le n° 1. On commença à comparer leurs viscosités à partir du 15 mai.

Le n° 1 s'amortit de l'amplitude 20 à l'amplitude 10 en 97 oscill.
» n° 2 » » 77 »

» Pendant les 16 et 17 mai, on fit osciller le n° 2 et l'on maintint le n° 1 au repos. Enfin, le 17 mai, on compara leurs amortissements :

Le n° 1 s'amortit en	98 oscillations	Période....	2^s,40
» n° 2 »	59 »	»	2^s,45

» Le n° 1 fut ensuite maintenu au repos du 17 mai au 26; le n° 2 oscilla plus ou moins tous les jours; ils donnèrent les résultats suivants :

Le n° 1 s'amortit en	100 oscillations	Période...	2^s,42
» n° 2 »	45 »	» ...	2^s,49 »

Lord Kelvin ne nous donne aucune indication sur la grandeur absolue des parcours; mais il résulte de ces résultats qu'il se trouvait sur la partie DCB de la courbe (*fig.* 10), puisque le décrément est loin d'être constant. S'il l'avait été, le fil aurait dû passer dans le même nombre d'oscillations des amplitudes 40 à 20 d'une part, 20 à 10 de l'autre.

Il résulte des expériences de lord Kelvin que la courbe $\delta = f(A)$ dépend certainement des opérations antérieures. Il semble aussi que les propositions suivantes soient les conséquences de ce travail :

1° La forme de la courbe $\delta = f(A)$ dépend de la position de son origine (point A de la figure 10) : si l'abscisse du point A croît, la courbe est *au-dessus* de la courbe précédemment obtenue;

2° La courbe $\delta = f(A)$ s'élève quand le fil subit de nombreuses torsions et détorsions. Malheureusement ces propositions ne sont pas générales et ne s'appliquent, comme nous le verrons, que si le fil est fortement étiré à la filière ou est fait d'un métal tel que l'aluminium, cassant ou peu malléable.

D'ailleurs, lord Kelvin donne au phénomène qu'il signale le nom de *fatigue d'élasticité;* le mot fit fortune. En ce qui touche les déplacements de la courbe $\delta = f(A)$, il s'agit de cohésion et non d'élasticité; d'autre part, qui dit *fatigue* dit *état capable de disparaître par le repos.* Lord Kelvin ne détermine pas dans quelle mesure l'augmentation de frottement intérieur disparaît par un repos subséquent. Bien d'autres questions étaient à résoudre, et surtout en partant des principes qui me guident et qui sont très différents de ceux qu'admettaient lord Kelvin. Sa principale préoccupation était de déterminer pour les métaux une *constante* analogue à celle que les travaux de Navier, de Poisson, de Stockes ont introduite dans la théorie des liquides et qu'on appelle *viscosité.* La façon même dont lord Kelvin dispose ses expériences, le peu de soin qu'il prend de partir d'un état, sinon mathématiquement défini, en tous cas physiquement bien déterminé de la matière, enlèvent à ses résultats une part de leur intérêt. Chaque fois que j'ai fait subir à une matière des déformations complexes non précisées, puis que j'ai voulu l'employer à démontrer quelque proposition que ce soit, j'ai obtenu des résultats contradictoires. Le principe de toutes les expériences sur les déformations doit être de partir le plus souvent possible d'un fil *neuf.*

18. Tomlinson revient incidemment sur cette question de la fatigue d'élasticité (p. 832, *loc. cit.*). Après avoir cité lord Kelvin, il continue : « Cette soi-disant *fatigue d'élasticité* me semblait un si remarquable phénomène que, pendant toute la durée de mes recherches, je me

suis continuellement attaché à en saisir des traces. Mais, probablement à cause des faibles torsions employées, je n'ai jamais pu le mettre en évidence, excepté dans le nickel. Les autres métaux, platine, argent, acier, fer, laiton, cuivre, aluminium, zinc, maillechort, etc., avec des arcs d'une extrémité à l'autre de l'oscillation atteignant 70^{cm} de l'échelle située à 1^{m}, plomb et étain, avec des arcs de 20^{cm}, ne donnent pas signe de phénomène. Avec le nickel, au contraire, j'en trouvai pour des arcs allant de 30^{cm} à 70^{cm}. »

Voici le résumé de l'expérience XXIII qu'il allègue à l'appui de son affirmation. J'appelle *décrément logarithmique* la quantité λT définie au n° 13 ($= 2\delta$).

Le fil de nickel employé a $1^{mm},54$ de diamètre et 6^{m} environ de longueur. On détermine le décrément logarithmique aussitôt installé et on laisse au repos pendant 16 heures en prenant de temps en temps le décrément. Celui-ci (correction faite de l'action de l'air) passe de 0,0141 à 0,0113. On tord alors pendant 2 minutes de 20°, ce qui fait une torsion de 0,045 millième. Le décrément logarithmique devient 0,0120. On maintient la torsion précédente pendant 30 minutes, le décrément devient 0,0129. Ces décréments sont calculés à partir d'un arc de 60^{cm} jusqu'à un arc de 30^{cm}.

On voit donc que ce que détermine Tomlinson, c'est l'action sur le décrément d'une torsion (*c'est-à-dire d'un couple*) maintenue sans oscillation un certain temps, et non pas d'une série d'oscillations. Nous ne sommes déjà plus dans les conditions de la définition de lord Kelvin. On conçoit qu'une torsion puisse produire un phénomène et une oscillation un autre phénomène.

Il résulte de plus, de la suite de son expérience, que ces décréments ne sont que des moyennes; les décréments diminuent beaucoup avec l'amplitude et ne deviennent à peu près constants que pour des arcs qui sont le tiers de

l'arc de lancement. Donc, à proprement parler, nous ne sommes plus sur la portion ED à la courbe $\delta = f(A)$.

Tomlinson remarque que la fatigue d'élasticité est de moins en moins apparente à mesure qu'on considère les décréments pour des arcs plus petits.

Il constate aussi, d'ailleurs après lord Kelvin, un autre phénomène qu'on pourrait appeler bien plus justement *fatigue d'élasticité*, c'est l'allongement de la période quand on impose une série de grandes oscillations (grandes par rapport à celles où le décrément est constant) et son raccourcissement par le repos.

J'indique très rapidement les résultats de Tomlinson, n'ayant pas l'intention de m'appesantir sur les petits arcs pour lesquels le décrément est constant.

Comme il n'est guère possible de prêter au nickel des propriétés rares, on peut induire des expériences de Tomlinson que, si les oscillations restent toujours assez petites pour que le décrément soit à peu près constant, il n'y a pas fatigue de cohésion. L'augmentation du décrément par des séries d'oscillations ne se manifeste que si les parcours sont supérieurs à ED, et encore, dans ce cas, la réaction ne se produit que sur les décréments des parcours supérieurs eux-mêmes à ED.

Bien entendu, ce sont là des inductions lointaines des expériences de Tomlinson. Nous ne les proposons que parce que nous sommes persuadé que l'amortissement a des causes tout à fait différentes pour les petites et les grandes oscillations (comparées à ED). Ce sont des idées que nous avons déjà développées dans notre Mémoire sur les pertes d'énergie dans les phénomènes de torsion (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, 1898).

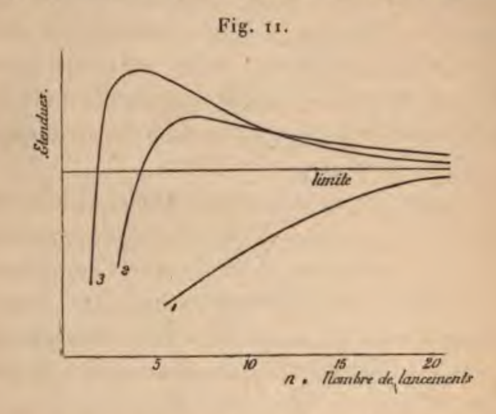
Résultats des expériences.

FILS ÉTIRÉS A LA FILIÈRE.

19. *Lancement ϖ variable d'un fil à l'autr nombre n des doubles parcours (aller et retour uniformément de* 30. *Étude du lancement.* — I de cuivre rouge employé est fourni, par le comm recuit; il est étiré de 22 pour 100 environ à la fi Son diamètre est $0^{mm},545$. Sa longueur utile est de 63 Dans ces conditions le tour vaut 2,69 millièmes; le lième vaut environ 134°. Il supporte un oscillateur forme à la figure 8, pesant 875^g; la période d'oscill est voisine de 20^s. On produit successivement 60 la ments, de manière que l'opération préparatoire se pose de 30 doubles parcours.

Accroissement des parcours pendant le lance (*fig.* 11). — Quand ϖ est petit, l'étendue croît d'a

Fig. 11.



à peu près proportionnellement au nombre des la ments, puis de moins en moins et tend vers une li (courbe 1, $\varpi = 5°,6$). Pour construire les courbes figure 11, on a pris comme abscisses les numéros d'o des lancements, pour ordonnées les étendues appare

du parcours, c'est-à-dire *non compris le lancement*. Le début des courbes n'est pas représenté; elles sont d'ailleurs à des échelles différentes de manière à avoir même asymptote horizontale. La courbe 1 part donc de l'origine des coordonnées, est à peu près rectiligne pour les premiers lancements, puis s'infléchit.

Quand $\mathfrak{T}$ devient plus grand, la courbe part de l'origine de plus en plus verticalement, ce qui est évident. A partir d'une valeur de $\mathfrak{T}$ qui, pour le fil employé, était un peu supérieure à 34°, la courbe passe au-dessus de son asymptote, possède un maximum et revient à son asymptote. Plus $\mathfrak{T}$ est grand, plus elle atteint rapidement cette asymptote.

Il résulte immédiatement de cette expérience que, pour des lancements suffisamment grands, les courbes de torsion se déforment et s'aplatissent. Si on les pouvait représenter par la parabole $C = \alpha - B\alpha^2$ (ce qui d'ailleurs est généralement insuffisant), le coefficient B croîtrait. Plus exactement, le rapport du coefficient B au coefficient de α augmenterait. Ce dernier décroît un peu en valeur absolue, mais cette décroissance ne suffirait pas à expliquer la grandeur du phénomène, sans une augmentation concomitante de B.

Pour donner une idée de la grandeur des variations du parcours, voici quelques nombres (lancement non compris):

	Étendue.		
$\mathfrak{T}$.	maxima.	limite.	Différence.
90°	929°	870°	59°
180	1108	988	120
360	1300	1080	220

Je vais profiter de ce premier résultat pour montrer le rôle de la méthode que j'étudie dans le Mémoire actuel, en comparaison de celles que j'ai employées antérieure-

ment. Il est évident que le résultat précédent, *accommodation pure et simple pour de petits parcours, usure plus ou moins grande par la répétition de grands parcours*, est obtenu ici avec le minimum de complication expérimentale.

Malheureusement, la méthode est d'une correction douteuse : les parcours sont accomplis en deux fois et avec une vitesse dont la loi est très compliquée, à peu près sinusoïdale en fonction du temps pendant l'oscillation, puis très rapide et très rapidement variable pendant le lancement. Qu'on se reporte maintenant au n° XIII du Mémoire : *Sur la torsion des fils fins*, publié dans ces *Annales* (t. XI, 1897). Les parcours sont accomplis à vitesse constante entre deux couples invariables.

Par l'étude directe des courbes qui limitent les parcours, on trouve que des fils non recuits sont plutôt fatigués par les grands parcours : l'étendue du parcours croît quand on le répète. Évidemment l'expérience que je rappelle est très supérieure à la méthode du disque, mais aussi elle est d'une réalisation infiniment plus délicate. On ne s'étonnera donc pas que je l'aie préférée quand il s'agissait d'obtenir pour la première fois des données *complètes* sur les phénomènes de torsion.

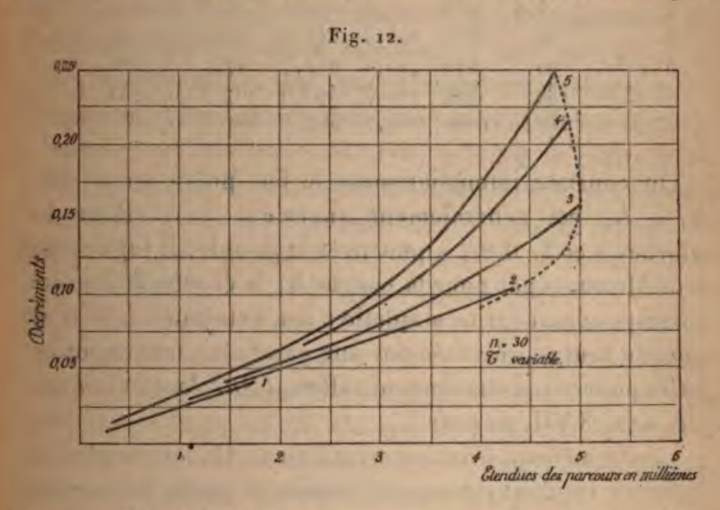
Le lancement n'est pas entièrement symétrique, puisqu'il faut commencer par un des deux sens. Résulte-t-il de là une dissymétrie appréciable dans les courbes de torsion ?

Si elle existe, elle est certainement négligeable pour de petits lancements $\mathfrak{T}$: considérons donc ce qui se passe pour de grands lancements, $\mathfrak{T} = 180^\circ$ ou 360°. La dissymétrie doit se traduire (n° 4) par un mouvement de reptation : mesurons donc les déplacements absolus des extrémités des parcours après qu'on est passé par le maximum. L'expérience montre qu'ils sont à peu près rigoureusement égaux. Donc la dissymétrie produite par

le lancement, sur un fil antérieurement symétrique, est inappréciable.

20. *Même expérience qu'au n° 19. Étude des décréments.* — La figure 12 représente le résultat des expé-

Fig. 12.



riences. Les étendues des parcours sont données en millièmes. On se souviendra qu'un millième vaut 134°. Les décréments sont donnés par leur valeur numérique, sans correction de l'effet de l'air. Si l'on admet les formules de Stockes, nous avons déjà dit que la partie du décrément qui provient de l'air est constante : elle est donc probablement inférieure à 0,01, puisque pour $A = 0$ c'est au voisinage de ce δ que l'on se trouve.

On donne dans le Tableau suivant les lancements et l'étendue des trois premiers parcours sans lancement, A_1, A_2, A_3. L'extrémité des courbes correspond au point défini par les équations $\delta = A_2 | A_3$, $A = (A_2 + A_3) | 2$. On n'a pas utilisé le parcours A_1 parce qu'il est connu avec moins de précision que les suivants. En effet, pour éviter les oscillations pendulaires de l'oscillateur, sa pointe plonge dans un vase plein de mercure pendant le lancement : on

abaisse ce vase au début du parcours A_1 : il en résulte une petite perturbation.

Courbes.	$\mathfrak{T}$.	A_1.	A_2.	A_3.	$A_1 - A_2$.	δ.	A.
1......	5°,6	252°	241°,2	232°,0	10°,8	0,0420	236°,6
2......	34	673	605,3	549,3	67,7	0,1020	577,3
3......	90	870	722,3	623,4	147,7	0,1586	672,9
4......	180	989	721,3	593,6	267,7	0,2152	657,5
5......	360	1080	710,7	569,3	369,3	0,2484	640,0

On constate immédiatement le fait prévu au n° 16 : $A_1 - A_2$ est généralement supérieur à $\mathfrak{T}$. Pour les courbes 1 et 2, il est à peu près le double. Il lui devient sensiblement égal pour la courbe 5; la courbe de torsion correspondante est très aplatie à son extrémité. Elle n'est plus du tout représentée par une parabole : une exponentielle pourrait probablement suffire. (*Sur la torsion des fils fins*, XVII, en note.)

Conformément à ce qui est dit au n° 15, les courbes de la figure 12 n'ont pas encore atteint la partie horizontale où le décrément est constant, pour des étendues d'une vingtaine de degrés, correspondant à 0,15 millième. Elles sont remarquablement rectilignes sur une étendue considérable; c'est à peine si la courbe 2 s'infléchit légèrement vers le haut à son extrémité supérieure; la courbe 1 est une droite parfaite, sauf à son extrémité inférieure où elle semble vouloir s'infléchir vers la direction horizontale correspondant à $A = 0$.

Enfin, toutes les courbes semblent converger les unes vers les autres : on peut prévoir que les décréments pour les oscillations très petites ne seraient pas très différents.

Il est difficile toutefois de conclure ce qui se passerait pour les très petites amplitudes; les décréments pourraient alors différer peu en valeur absolue et beaucoup en valeur relative. On se demandera pourquoi je n'ai pas poussé

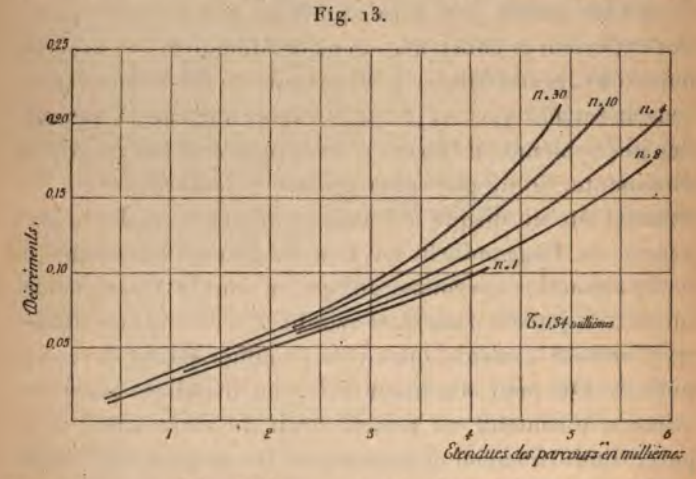
mon étude jusqu'aux très petites étendues : les raisons sont utiles à donner pour guider les physiciens qui reprendront la question. Les courants de convection et la résistance de l'air ont une importance négligeable quand il s'agit des grands décréments : ils en acquièrent une énorme pour les petites étendues et, par conséquent, les petits décréments. En second lieu, les recherches deviennent incomparablement plus pénibles et plus longues; le temps nécessaire à amortir l'oscillation devenant beaucoup plus grand, je n'aurais pu faire qu'une petite partie des expériences consignées dans ce Mémoire, si j'avais dû dans tous les cas laisser le fil revenir de lui-même rigoureusement au repos, et je tenais à avoir une vue d'ensemble des phénomènes. Enfin, et c'est là peut-être la raison prédominante, on ne peut plus utiliser la lecture directe des azimuts sur un disque : il faut employer la méthode plus précise de Poggendorff. Or avec de grands lancements et les déformations permanentes qui en sont la conséquence, on ne sait jamais dans quel azimut se trouvera, en définitive, orienté le miroir, quand les étendues seront devenues petites. On peut diminuer l'aléa en installant plusieurs miroirs, ou mieux un prisme droit de verre à huit pans percé d'un trou axial et argenté extérieurement. On l'enfile sur l'axe de l'oscillateur. On est sûr d'avoir l'échelle dans le champ de la lunette pourvu qu'elle embrasse un angle de 90°. Mais on retrouve la difficulté d'être forcé de placer l'oscillateur et l'échelle dans la même enceinte protégée contre les courants d'air. Cette enceinte doit avoir alors de grandes dimensions, ce qui est défavorable, et les difficultés d'éclairage sont multiples. Ainsi, quoiqu'il puisse être d'un haut intérêt d'étudier la forme *complète* de la courbe $\delta = f(A)$ dans tous les cas étudiés dans ce Mémoire, j'ai dû laisser de côté les très petites étendues; mais il me paraît désirable que la question soit reprise dans son ensemble, et surtout qu'on ne refasse pas ce qui

a été déjà fait si souvent sans grand profit (voir *Journ. de Phys. : Sur les petites oscillations de torsion*), l'étude des petites étendues indépendamment des grandes; j'ai montré (n° 15) que c'est attacher trop d'importance à un phénomène limité.

21. *Lancement* $\mathfrak{T}$ *invariable d'un fil à l'autre, le nombre n des doubles parcours pendant le lancement varie seul.*

Le résultat des expériences est représenté (*fig.* 13);

Fig. 13.



$\mathfrak{T} = 180° = 1,34$ millième; n varie de 1 à 30; le nombre des lancements varie donc de 2 à 60.

Comme il était à prévoir d'après la courbe des étendues pendant le lancement (*fig.* 11) et ce qui a été dit au n° 19, l'abscisse de l'extrémité des courbes croît d'abord très vite, quand n croît, pour décroître ensuite d'abord vite, puis lentement. Le faisceau obtenu est très analogue à celui de la figure 12 et les courbes présentent les mêmes caractères généraux.

Le phénomène est particulièrement curieux pour les grandes valeurs de $\mathfrak{T}$. Supposons $\mathfrak{T} = 360°$ et comparons ce qui se passe pour $n = 1$ et pour $n = 30$.

Les parcours pour $n = 1$ sont

$$360°, \quad 678 + 360 = 1038,$$

$$A_1 = 1111°, \quad A_2 = 882°,8, \quad A_3 = 746°,1.$$

Le point extrême de la courbe des décréments est

$$\delta = 0,1832, \quad A = 814°,5.$$

Les parcours pour $n = 30$ commencent d'abord par croître pendant le lancement, présentent le maximum

$$1300° + 360 = 1660°,$$

pour diminuer jusqu'à

$$1080 + 360 = 1440.$$

Voici les parcours à la fin du lancement et au début des oscillations non troublées :

$$1080 + 360 = 1440, \quad A_1 = 1080, \quad A_2 = 710°,7, \quad A_3 = 569°,3.$$

Le point extrême de la courbe des décréments est

$$\delta = 0,2484 \quad A = 640°,0.$$

Ainsi, tandis que dans le premier cas, on a

$$A_1 - A_2 = 228°,$$

on a dans le second

$$A_1 - A_2 = 369°.$$

Voici d'ailleurs qui montrera la différence des décréments :

	A..........	640°.	600°.	500°.	400°.	300°.
$\delta =$	$n = 1$.....	0,127	0,117	0,094	0,075	0,057
	$n = 30$....	0,248	0,213	0,199	0,102	0,069

22. *Sur des fils différents, on modifie $\mathfrak{T}$ et n de manière que le parcours maximum soit le même; on compare la courbe des décréments.* — Nous traitons ce pro-

blème pour la raison suivante. L'énoncé paraît simple, j'ai perdu beaucoup de temps à en chercher la solution pour m'apercevoir qu'il ne peut pas y en avoir.

Prenons d'abord des parcours de grande étendue et opérons avec un ϖ déterminé. Quand on fait varier n, l'étendue passe par un maximum. Remplaçons les valeurs discontinues de n par une fonction continue, et interpolons les résultats obtenus pour les variations discontinues.

Nous pouvons dire qu'on trouve toujours 2 valeurs de n donnant la même étendue au moment où commencent les oscillations libres, et nous savons que la courbe des décréments qui correspond à la plus grande valeur de n est au-dessus de l'autre.

Mais le parcours maximum est aussi plus grand avec le fil pour lequel n est le plus grand : le résultat pouvait donc se prévoir.

Nous pouvons faire en sorte d'avoir la même étendue au début des oscillations libres avec deux lancements ϖ_1 et ϖ_2 donnés, en modifiant convenablement les n correspondants; nous pouvons même trouver plusieurs systèmes de n qui satisfont à la question. Considérons seulement le cas où les valeurs de n sont l'une égale à 1, l'autre très grande. Ici encore la comparaison des résultats ne peut être faite d'une manière fructueuse. En effet, le système des parcours est à peu près symétrique pour n grand; il ne l'est plus pour $n = 1$. En prenant les ϖ assez petits, on peut bien avoir les mêmes étendues maxima au début des oscillations libres, mais l'un des parcours ne correspond plus à des couples égaux de part et d'autre du couple nul.

Le problème n'a donc d'intérêt que pour des parcours petits; mais alors les différences sont faibles et on ne peut obtenir de résultats sûrs qu'en croisant les expériences sur un même fil. Nous y reviendrons au n° 27.

23. *Dissymétrie produite par une torsion permanente antérieure.* — La préparation s'effectue sous la charge de 500g; la torsion est faite *par en bas,* à vitesse constante (8^s,5 par tour) dans le sens direct (sens des aiguilles d'une montre) ou le sens inverse. Pour juger du sens, l'observateur est censé se mettre dans l'axe du fil, au-dessus de son extrémité supérieure. L'appareil qui m'a servi est décrit Chapitre IX de mon Mémoire *Sur les courbes de déformation des fils,* p. 362. (*Annales de la Faculté de Toulouse*, 1902).

Le lancement est fait *par en haut* naturellement dans un sens puis dans l'autre. Mais le premier lancement et les lancements impairs sont dans le sens inverse; ils équivalent donc à des lancements effectués *par en bas* dans le sens direct, l'extrémité supérieure du fil restant alors immobile.

Comme nous observons (*fig.* 8) le bord antérieur du disque, un parcours inverse se fait de gauche à droite, un parcours direct se fait de droite à gauche.

Le premier parcours pendant le lancement se réduit tout simplement au lancement $\mathfrak{T}$: c'est comme si on faisait tourner brusquement le disque d'un angle $\mathfrak{T}$ dans le sens direct, c'est-à-dire comme si un point de son bord antérieur allait de droite à gauche. Le commencement du second parcours, qui est le premier déplacement du disque, correspond donc à un déplacement d'un point du bord antérieur du disque de gauche à droite (sens inverse).

Toutes ces précisions étaient nécessaires pour déterminer le sens des dissymétries produites par une torsion permanente antérieure. Je vais maintenant étudier 2 fils que j'appellerai I et D pour rappeler qu'ils sont préparés par des torsions permanentes inverse et directe. La torsion permanente est de 0,2 tour-centimètre environ. Le fil avait 1 mètre utile et a été tordu de 24 tours; puis on

l'a laissé se détordre, ce qui a ramené la torsion permanente au voisinage de 20 tours. On l'a abandonné 24 heures sous charge nulle; on en a pris alors la longueur utile coutumière $63^{cm},6$, et l'on a fait l'expérience, $n = 30$, $\mathfrak{T} = 180°$.

Voici d'abord les étendues des parcours *apparents* (déplacements du disque, parcours *totaux* moins le lancement) pendant le lancement pour les fils I et D et un fil sans préparation antérieure S.

S...	354	661	879	1017	1077	1099	1108	1108	1101	1085
I...	307	648	686	916	961	995	937	1014	976	1026
D...	365	538	829	810	984	922	1015	967	1021	994

Nous constatons que l'accroissement est moins rapide pour les fils préparés; donc les courbes de torsion sont plus infléchies que si le fil n'avait reçu aucune préparation. Mais une dissymétrie énorme s'est produite. Le premier nombre donné et les nombres de numéros impairs correspondent aux parcours pairs qui, nous le savons, sont *inverses*. Nous pouvons donc conclure : si le fil a reçu une préparation de sens inverse, les parcours inverses sont relativement plus petits que les parcours directs; la courbe de torsion inverse, c'est-à-dire *la courbe de torsion de même sens que la préparation, est plus redressée* que la courbe directe, c'est-à-dire que *la courbe de sens inverse à la préparation*. Pour la même raison, les parcours inverses du fil qui a subi la préparation directe sont relativement plus grands que les parcours directs.

Nous retrouvons donc la règle énoncée au n° XV de notre Mémoire *Sur la torsion des fils fins : Tout glissement (et par glissement il faut entendre déformation permanente par torsion) dans un sens rend plus difficiles les glissements dans ce sens et facilite les glissements en sens opposé.*

On peut se rappeler le sens de cette règle en disant qu'un fil tordu tend à se détordre; malheureusement cette formule peut induire à de grandes confusions. La *réactivité* amène effectivement la détorsion d'un fil tordu : mais il ne s'agit pas de cela. Les deux phénomènes peuvent d'ailleurs se superposer. Au moment où l'on suspend le disque qui pèse 875g, on constate une détorsion par *réactivité*, conforme à ce que nous avons montré (Chap. IX de notre Mémoire *Sur les courbes de déformation*); la dissymétrie des courbes de torsion que nous venons d'étudier n'a rien à voir avec elle.

Les lancements continuant, nous dépassons le maximum; les parcours diminuent d'étendue. Mais, tandis que, pour le fil non préparé, cette diminution se fait par un déplacement égal des deux extrémités, il n'en est plus de même maintenant. Nous avons un déplacement en bloc de parcours, le mouvement de reptation dont il est parlé au n° 4.

Pour le fil I, entre les valeurs de n 10 et 30, les deux extrémités du parcours se déplacent vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens direct; l'extrémité droite de 100°, l'extrémité gauche de 55°, ce qui amène la diminution de parcours.

Pour le fil D, les deux extrémités du parcours se déplacent vers la droite, c'est-à-dire dans le sens inverse, l'extrémité droite de 45°, l'extrémité gauche de 107°, ce qui amène encore la diminution du parcours.

La même conclusion ressort de ces faits : pour le fil I les parcours inverses sont plus petits et par conséquent les courbes inverses plus redressées.

Peu à peu d'ailleurs les extrémités des parcours se fixent, à mesure que les parcours eux-mêmes tendent vers leur étendue limite : ce sont deux phénomènes qui ne sont pas connexes *a priori*. Les parcours pourraient tendre vers une limite, sans pour cela que la dissymétrie diminuât. Il

semble pourtant que peu à peu cette dissymétrie s'affaiblit et voici de ce fait une autre preuve :

Le lancement total effectué, laissons les oscillations décroître librement. Si la dissymétrie existait encore notable, nous n'aurions pas une courbe unique des décréments $\delta = f(\Delta)$, mais deux courbes correspondant, l'une à la comparaison des parcours pairs avec les parcours impairs consécutifs, l'autre à la comparaison des parcours impairs avec les parcours pairs consécutifs. Or les points obtenus se placent à peu près sur une courbe unique, ce qui indique une disparition de la dissymétrie. Nous verrons au numéro suivant qu'il est facile de trouver pour les δ les deux courbes distinctes dont je viens de parler.

24. *Dissymétrie produite par une torsion permanente antérieure. On fait varier cette torsion d'un fil à l'autre.* — Nous prendrons $n = 1$, $\mathfrak{E} = 180°$ et nous nous proposons particulièrement d'étudier la dissymétrie pendant les oscillations libres du disque. Nous opérerons sur 5 fils; A a subi une torsion de 0,03 tour-centimètre, la torsion permanente consécutive est voisine de 0,005 tour-centimètre, soit un demi-tour-mètre; B a subi une torsion de 0,04 tour-centimètre; la torsion permanente est 0,0125 tour-centimètre environ; C a subi une torsion de 0,05 tour-centimètre; la torsion permanente est voisine de 0,02 tour-centimètre. Enfin D_1 et I_1 ont été préparés comme les fils étudiés au n° **23**. Les fils A, B, C, D_1 ont subi la torsion permanente dans le sens direct.

Étudions d'abord les deux derniers, D_1 et I_1. D'après nos conventions le premier δ est fourni par la comparaison du second parcours sans lancement au troisième, c'est-à-dire du premier parcours inverse au second parcours direct. Nous poserons symboliquement

$$\delta(\text{impair}) = \frac{\text{inverse}}{\text{direct}} \qquad \delta(\text{pair}) = \frac{\text{direct}}{\text{inverse}}.$$

Voici les A et les δ pour les premiers parcours sans lancement.

I_1	A...	478°,0	435°,6	400°,3	371°,5	346°,4	324°,5	304°,7
	δ...	0,0974	972	784	766	681	669	630
D_1	A...	465°,0	423°,2	390°,4	362°,1	337°,9	316°,3	297°,0
	δ...	0,1117	0,0847	833	727	708	656	643

Il est évident que les δ impairs sont plus petits que les δ pairs pour le fil I_1, bien entendu en tenant compte de leur décroissance. Ce qui veut dire que les parcours inverses sont plus petits, ou que les courbes inverses sont plus redressées. Pour le fil D_1, ce sont les δ impairs qui sont plus grands, les parcours directs qui sont plus petits et les courbes directes qui sont plus redressées. La dissymétrie s'est donc conservée. Et ce n'est pas seulement pour les premières oscillations dont les étendues sont considérables ; on peut la constater encore nettement quand les parcours sont réduits à une cinquantaine de degrés.

Je vais montrer par des nombres avec quelle précision tous ces phénomènes se reproduisent, quand on veut bien prendre les précautions essentielles. Voici les étendues *apparentes* des parcours (déplacement du disque) pendant le lancement pour les fils I, I_1, D, D_1 ;

I........	307°	648°	D.......	365°	538°
I_1.......	306°	647°	D_1.......	364°	538°

Ainsi voilà des fils qui ont été recuits, tréfilés, tordus, coupés, lancés, etc. ; toutes opérations impliquant des erreurs et des chocs, et qui, en définitive, donnent des phénomènes comparables avec une approximation véritablement merveilleuse. On conçoit que nous puissions être sévères pour tant de Mémoires où les fautes de technique sont rejetées *sur les inévitables défauts de la matière étudiée.*

Reprenons maintenant les fils A, B, C.

La dissymétrie se montre nettement dans le lancement même pour ces déformations permanentes relativement petites. Voici les premiers parcours totaux :

Fil A...	180°	539°	$A_1 = 641°$	$A_2 = 580°,2$	$A_3 = 524°,6$
Fil B...	180	539	621	562,3	506,2
Fil C...	180	540	608	552,0	497,0
Fil D_1..	180	544	538	489,6	440,4

Même pour le fil A la courbe des δ n'est pas unique; les points se mettent sur deux courbes disposées comme pour le fil D_1.

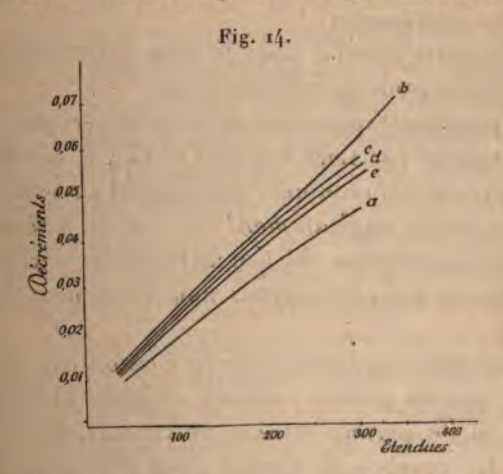
Considérons maintenant la courbe moyenne des deux courbes δ que donne l'expérience, et comparons ces courbes moyennes pour les différents fils. L'expérience montre, et nous devions le prévoir, qu'elles se disposent dans l'ordre A, B, C, D_1, la courbe A étant la plus basse. Celle-ci coïncide d'ailleurs à peu près avec la courbe du fil sans préparation.

25. *Lancement dans un sens unique.* — Nous avons expliqué au n° 6 quels devaient être les phénomènes dans le cas où les courbes qui limitent le cycle sont identiques et dans les cas où, étant différentes, elles satisfont à la condition que, pour les mêmes origines et les mêmes azimuts, l'une d'elles soit toujours plus horizontale que l'autre. Mais ce n'est là qu'un cas schématique : la réalité est plus complexe. Nous avons montré que l'on a $C_1 < C_0$. De cette dissymétrie et de la dissymétrie du lancement, qui impose les déformations plus grandes dans un sens, peut résulter une double différence entre les courbes de torsion. La courbe ABC (*fig.* 2) aboutit en D au couple C_1 plus grand, et, par conséquent, se trouve dans sa dernière partie BCD dans des conditions qui facilitent l'infléchissement; mais, d'autre part, les déformations dans un lancement se faisant dans le sens CD, elle tend à se relever de ce chef. La courbe de retour D_1EA' serait plus infléchie,

toutes choses égales d'ailleurs, parce que les déformations dues au lancement se font en sens inverse; mais d'autre part elle commence au couple C_1 plus grand pour aboutir au couple C_0 plus petit, ce qui diminue son infléchissement. En résumé, la courbe D_1EA' est plus redressée vers son origine et plus courbe à son extrémité que la courbe ABCD. Aussi les déplacements des extrémités des cycles se font-ils *pour les fils étirés* dans des sens qui dépendent du lancement, c'est-à-dire de la prédominance d'une des causes sur l'autre. La méthode que nous étudions ici ne se prête pas à l'éclaircissement de ces cas complexes, pour lesquels il est encore plus simple de revenir à la méthode directe que nous avons antérieurement employée. Le lancement $\mathfrak{T}$, nécessairement inférieur à 360°, se trouve toujours trop petit pour imposer une dissymétrie notable.

26. *Grand parcours précédé et suivi de parcours plus petits sur le même fil.* — Nous abordons maintenant l'étude de la variation des courbes des décréments, quand on impose successivement *à un même fil* des opérations complexes.

Fig. 14.



Voici les parcours imposés à un fil étiré et les résultats obtenus représentés par les courbes de la figure 14. Pour les petits parcours, A_1 vaut sensiblement 313° ($n = 1$, $\mathfrak{T} = 90°$).

Courbe *a*. Le lancement est $n = 1$, $\mathfrak{T} = 90°$. Le disque oscille librement et les oscillations s'amortissent.

Quand l'étendue est devenue 35° environ, on impose le lancement $n = 30$, $\mathfrak{T} = 180°$. La courbe *b* est la partie inférieure de la courbe des décréments; $A_1 = 738°$.

Dès que l'étendue a diminué jusqu'à 30°, on arrête le disque en faisant plonger la tige de l'oscillateur dans le mercure. On produit alors le lancement, $n = 1$, $\mathfrak{T} = 90°$. La courbe *c* figure les décréments. Le moment du lancement précédent sert d'origine des temps. On recommence 2 heures après cette origine; courbe *d*. On recommence 21 heures après l'origine : courbe *e*.

Cette expérience montre :

1° Qu'un grand parcours modifie le fil et élève la courbe des décréments;

2° Que cette courbe pour le plus petit parcours est toujours au-dessous de celle du grand.

Nous pouvons rapprocher de cette expérience le phénomène signalé par Lord Kelvin (n° 17). Il spécifie qu'il a opéré avec de l'aluminium; on l'obtient aussi bien avec du cuivre rouge *suffisamment étiré à la filière*. C'est parce que l'aluminium est peu malléable et se recuit mal qu'il a donné des phénomènes numériquement considérables.

J'ai moi-même montré (*Sur la torsion des fils fins*, n° XIII) que de grands parcours effectués plusieurs fois avec du fil de platine *étiré et non recuit*, rendent plus courbes les courbes de torsion pour des parcours plus petits. On obtient, comme je l'ai montré au même endroit et comme nous le retrouverons plus loin, des phénomènes inverses avec les fils recuits.

3° Les courbes des décréments des petits parcours postérieurs au grand s'abaissent avec le repos : l'accroissement des décréments n'est donc pas définitif, une partie disparaît peu à peu. Suivant la loi commune à tous les phénomènes analogues, cette disparition est d'abord très rapide, puis de plus en plus lente : il est donc difficile de savoir si, par un repos prolongé, on retrouverait, en définitive, la courbe a, ou si la limite des courbes c, d, e, ... est au-dessus de a.

La rapidité et la grandeur des déplacement des courbes dépendent beaucoup de la nature des déformations subies dans le grand parcours.

4° Nous avons trouvé jusqu'à présent des courbes δ qui (abstraction faite de la partie voisine de $A = 0$) étaient rectilignes, ou bien présentaient leur concavité vers le haut. Pour les petites étendues ici étudiées, les courbes a, c, d, e tournent leur concavité vers le bas.

Les expériences de ce numéro légitiment, si l'on veut, l'emploi du terme *fatigue de cohésion*. Tout de même, on ne voit guère ce que ces idées de fatigue et de repos apportent de clarté dans la question : c'est une métaphore purement et simplement. C'est à peu près comme si l'on disait que le Soleil est malade quand ses taches augmentent d'étendue ; cela ne nous apprendrait pas grand'chose.

27. *Influence du mode de lancement.* — Dans des opérations successives sur le même fil, on peut modifier $\mathfrak{T}$ et n de manière que le parcours le plus grand reste le même : nous nous proposons de comparer les courbes δ dans les deux cas extrêmes, où $n = 1$ et où n a une valeur considérable, 30 par exemple. Naturellement $\mathfrak{T}$ est beaucoup plus grand dans le premier cas que dans le second. Pour que la comparaison ait un sens, il faut fixer complètement l'ensemble des opérations.

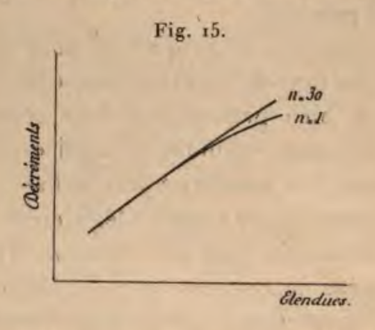
Par exemple, les opérations paires consistent à lancer suivant la formule $n = 1$, $\mathfrak{T}_1$; attendre un certain temps T_1

que les oscillations se soient amorties et que le fil se soit reposé. Les opérations impaires consisteront à lancer suivant la formule $n = 30$, $\mathfrak{T}_2$; et à attendre un certain temps T_2 que les oscillations se soient amorties et que le fil se soit reposé.

Toutes ces conditions, en particulier les temps T_1 et T_2, influent sur la position relative des courbes des parcours pairs et impairs. On compare les courbes lorsque le nombre total des opérations est assez grand.

Le résultat général pour des étendues suffisamment petites est représenté par la figure 15. La courbe $n = 30$

Fig. 15.



est au-dessus de la courbe $n = 1$; mais elles se raccordent assez rapidement et n'en font bientôt plus qu'une.

Elles sont d'autant plus distinctes que les temps T_1 et T_2 sont plus grands. Naturellement, à mesure que n croît, et que, par conséquent, $\mathfrak{T}_2$ est plus petit par rapport à $\mathfrak{T}_1$, les courbes limites s'écartent davantage, d'abord beaucoup, puis de moins en moins à mesure que n croît.

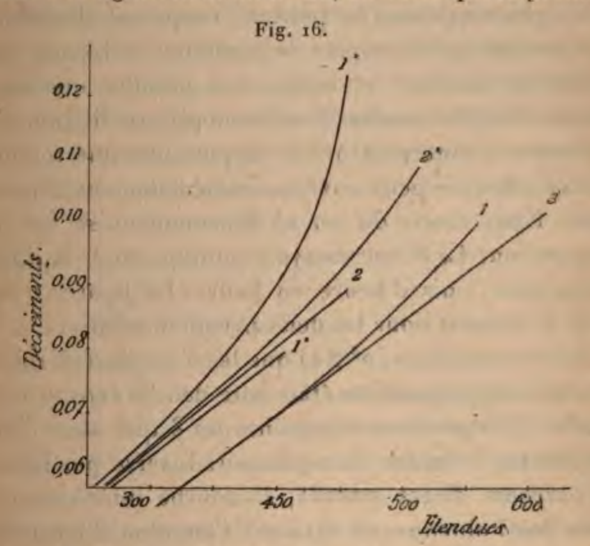
On peut dire si l'on veut que la répétition des parcours a fatigué le fil, mais on voit combien la métaphore est insuffisante, car il se trouve que la fatigue ne porte que sur le début des courbes et non plus sur les petites étendues.

28. *On répète plusieurs fois le même lancement à des intervalles égaux sur un fil raide ordinaire ou sur*

un fil préparé par une torsion permanente. — Nous choisissons comme parcours $n=1$, $\varpi=180°$.

Commençons par le fil qui n'a pas subi de préparation. Après chaque opération, on laisse les oscillations s'amortir librement, et l'on recommence 1 heure après. En se reportant à la figure 13 et au nº 21, on verra que la première

Fig. 16.



courbe des décréments (1, *fig.* 16) est légèrement concave et tourne sa concavité vers le haut. Dans la figure 16, on ne représente que son extrémité supérieure.

Recommençons d'heure en heure comme il vient d'être dit. On trouve des courbes qui se raccordent à la précédente, mais dont les extrémités supérieures sont *au-dessous*. On a figuré la courbe qui correspond à la troisième opération. D'ailleurs, si la courbe 2 diffère notablement de la courbe 1, déjà la courbe 4 est presque superposée à la courbe 3. Pour qu'on puisse juger de la concordance des expériences, voici quelques nombres. On a, pour la courbe 3, $A_2=622°,4$; pour la courbe 4, $A_2=623°,9$. Après 43 oscillations, les amplitudes sont

49°,5 pour la courbe 3 et 49°,1 pour la courbe 4. Ce résultat montre que la partie inférieure de la courbe 4 tend à passer *au-dessus* de la partie inférieure de la courbe 3. Si l'on veut employer la terminologie déplorable *fatigue d'élasticité,* on serait conduit à dire que les oscillations reposent le fil pour les grandes étendues et le fatiguent très légèrement pour les petites : ce qui est absurde.

A mesure qu'on répète le parcours, la courbe tend à perdre sa courbure et même à en prendre une en sens inverse. Déjà la couche 3 est à peu près rectiligne.

Passons maintenant au fil préparé par une torsion de 20 tours dont il perd environ immédiatement 3 tours et demi. Nous avons dit au n° **23** comment se fait cette préparation. Le fil est essayé 5 minutes après la fin de la préparation, puis d'heure en heure. La figure 16 représente le résultat pour les deux premiers essais.

Nous savons déjà (n° **24**) que les δ se placent sur deux courbes. La préparation était faite dans le sens direct. La courbe 1′ supérieure représente les δ qui sont obtenus en divisant l'étendue d'un parcours inverse par l'étendue du parcours direct suivant; la courbe inférieure représente les δ obtenus en divisant l'étendue d'un parcours direct par l'étendue du parcours inverse suivant. Ce qui est conforme aux explications du n° **24**. La distance de ces courbes est énorme parce que le premier essai est fait 5 minutes seulement après la fin de la préparation.

Les courbes qui correspondent à la seconde opération sont déjà beaucoup plus rapprochées. Les troisièmes sont presque confondues, les quatrièmes le sont pratiquement. Ainsi la dissymétrie hélicoïdale tend à disparaître à mesure que le nombre des opérations augmente. Bien entendu, les deux courbes qui correspondent à une même opération se raccordent (de plus en plus vite à mesure que le numéro d'ordre de l'opération croît) pour les petites étendues.

Corrélativement, la position d'équilibre statique subit un déplacement d'une opération à l'autre dont voici les valeurs successives : 122°, 43°, 19°, 11°, 6° (*voir* le n° 14).

On pourrait croire que les phénomènes précédents s'expliquent par la réactivité proprement dite, c'est-à-dire par le déplacement que subit le disque suspendu au fil préparé, *alors même qu'on ne le lance pas*. Mais il est facile de montrer que le fil qui a perdu sa dissymétrie par le parcours obtenu au moyen du lancement $\varpi = 180°$, $n = 1$, n'est pas pour cela devenu absolument symétrique. En particulier, il suffit d'employer un parcours plus grand pour que la dissymétrie réapparaisse. Produisons une série de lancements $\varpi = 180°$, voici les étendues apparentes successives des parcours : 357°, 664°, 914°, 879°, 1011°, 965°, 1031°, 989°, etc.

Le fil est loin d'être symétrique.

Considérons maintenant la courbe moyenne entre les deux courbes qui correspondent à chaque opération.

Elle a une forme assez singulière. Il est clair, d'après la figure 16, qu'elle tourne sa concavité vers le haut, à son extrémité supérieure. L'expérience montre que, dans sa partie moyenne, elle tourne sa concavité vers le bas. Comme elle doit aboutir normalement à l'axe des décréments pour $A = 0$, il faut donc que, pour des étendues petites, elle tourne sa concavité vers le haut. Elle a donc deux points d'inflexion. Nous arrivons donc à cette conclusion que, suivant les cas, la courbe $\delta = f(A)$ possède zéro, un ou deux points d'inflexion.

L'expérience montre, de plus, que la courbe moyenne s'abaisse à mesure que le nombre des opérations augmente. C'est évident pour les deux opérations figurées : le mouvement se continue pour les autres. En même temps, elle tend à devenir plus rectiligne par l'atténuation de la courbure des courbes supérieures.

29. *Fils préparés par une torsion permanente*,

abandonnés un temps T *variable sous charge nulle, et essayés dans les conditions* $n = 1$, $\varpi = 180^\circ$. *Étude de la variation des courbes* δ *en fonction de* T. — Les expériences de ce numéro complètent le n° **24**.

Il était à prévoir, et l'expérience confirme, que la dissymétrie diminue spontanément à mesure que le temps T augmente, c'est-à-dire que les deux courbes distinctes qui représentent δ en fonction de A se rapprochent quand le fil se repose plus longtemps avant d'être essayé. Il était de même à prévoir que la courbe moyenne s'abaisse quand la durée du repos T augmente.

L'expérience montre, de plus, que les courbes ne semblent pas devoir se superposer quelle que soit la grandeur du temps T. En d'autres termes, le rapprochement, qui se fait d'abord avec une vitesse notable, se produit ensuite si lentement qu'il est impossible de prévoir en quel temps les deux courbes se superposeraient pratiquement. Il semble que, seule, une partie de la dissymétrie soit sub-permanente, l'autre ne pouvant disparaître spontanément.

Considérons, par exemple, les trois premiers δ; le premier, d'après nos notations, est donné par le quotient $A_2 : A_3$. Formons la différence. $\frac{\delta_1 + \delta_3}{2} - \delta_2$. Nous obtenons :

T.				
10^m.	40^m.	2^h.	8^h.	48^h.
0,0225	200	175	156	144

Pour un fil qui n'aurait pas de dissymétrie, cette différence serait de l'ordre de 0,0015, en vertu de la forme concave de la courbe.

J'attache une certaine importance à ces variations de dissymétrie pour la raison suivante. Nous voyons ici que la dissymétrie diminue par le repos; nous avons vu, au numéro précédent, qu'après avoir disparu pour un parcours d'étendue donnée, elle subsiste encore pour un par-

cours plus grand. *Ces faits s'opposent absolument à l'idée que cette dissymétrie serait purement extérieure et proviendrait d'une déformation géométrique apparente du fil tordu.* Quand on fait glisser le fil entre les doigts, pour les torsions permanentes relativement faibles dont nous nous occupons, il est impossible de sentir la moindre rugosité. Si un trait tracé à l'avance sur la surface donne une hélice, il n'en est pas moins vrai que le cylindre est bien resté cylindre. Mais admettons pour un instant qu'il se soit transformé en une sorte de tire-bouchon, *la matière qui le compose restant isotrope;* on ne comprendrait pas du tout la disparition des dissymétries, car la torsion permanente se trouvant de 16 tours et demi environ, la dissymétrie ne pourrait disparaître que par une détorsion équivalente; et, d'autre part, ayant disparu pour une certaine étendue du parcours, elle devrait avoir disparu pour une étendue plus grande.

Or, la réactivité est tout à fait incapable de produire des détorsions de cette grandeur, comme on le prouvera plus loin. D'autre part, nous avons vu au numéro précédent que la variation totale du zéro, c'est-à-dire la détorsion totale après cinq parcours, est voisine de 200°, et cependant la dissymétrie a presque entièrement disparu pour l'étendue considérée.

Nous avons donc bien affaire à une dissymétrie de constitution et non pas de forme. Cette insistance peut paraître oiseuse. Mais les ingénieurs ne se lassant pas, contre toute évidence, de prétendre que la matière est isotrope après les déformations homogènes (*voir* la note qui termine ce Mémoire), on ne doit pas se lasser de leur prouver que leur opinion est inadmissible.

Quant à la forme de la courbe moyenne, elle présente les deux inflexions que nous signalons au n° 28.

Quels rapports ces dissymétries ont-elles avec la réactivité?

Il est d'abord évident que, si l'on ne considère que la détorsion spontanée qui se ferait au couple nul pour le fil auquel on suspend le disque, celle-ci est beaucoup trop petite pour expliquer les phénomènes précédents. On a préparé un fil par une torsion de 20 tours comme les fils qui ont servi dans les n° 28 et 29. On commence à observer 5 minutes après la fin de la préparation. Voici les détorsions dans les intervalles 0-5 min., 5-10 min., 10-20 min., ..., comptés à partir de la fin de la préparation :

3°,1 2°,9 2°,8 3°,2 3°,1 3°,2 2°,8 2°,7

soit 23°,8 en 1280 minutes ou 21 heures 10 minutes. Or nous avons vu plus haut que la détorsion pendant un essai est beaucoup plus considérable.

Mais si l'on veut entendre par réactivité l'ensemble des phénomènes dus à la torsion permanente, ce n'est plus qu'une tautologie de dire qu'ils sont la cause des dissymétries ci-dessus étudiées.

Le seul fait d'ailleurs que la dissymétrie dépend de l'étendue des parcours, que les deux courbes représentant δ se rejoignent pour les petites étendues, montre à suffisance de preuve que le phénomène ne peut pas s'expliquer par un mouvement lent du disque dans un sens unique *qui ne soit pas fonction des couples actuels.*

30. *Influence sur les décréments d'une torsion maintenue plus ou moins longtemps, mais n'impliquant que de faibles déformations permanentes.* — Dans ce numéro les parcours imposés sont peu nombreux; on cherche au contraire l'influence d'une torsion maintenue plus ou moins longtemps, ou, ce qui revient au même, l'influence d'un couple à peu près constant maintenu pendant un temps variable.

J'ai fait deux séries d'expériences. Dans l'une et l'autre il est nécessaire d'arrêter le disque dans un azimut invariable. Pour cela on a fixé radialement avec de la

cire golaz deux aiguilles A (*fig.* 8) à plat sur le disque aux deux extrémités d'un diamètre. Elles débordent de 1^{cm} et peuvent s'appuyer sur les armatures verticales de deux électro-aimants E (la figure n'en porte qu'un). Un caoutchouc rabat l'armature horizontalement autour du pivot C, quand le courant ne passe pas.

Pour faire l'expérience, on laisse le disque prendre sa position d'équilibre, on fait passer le courant dans les électros, on amène les armatures au contact; puis on déplace les supports des électros jusqu'à ce qu'ils soient au contact des aiguilles. On produit alors une torsion par en haut, d'une valeur angulaire connue.

Première série. — *On maintient cette torsion un temps* T *variable d'un fil à l'autre; puis, l'extrémité supérieure du fil restant fixe, on supprime le courant des électros. Le disque se met à osciller librement et l'on détermine la courbe des décréments.*

Comme on devait s'y attendre, la courbe des décréments est formée de deux branches qui se raccordent peu à peu. Le sens du phénomène se trouve immédiatement, en considérant que le fil tend à se détordre (n° 14). Les deux branches sont plus écartées à mesure que le temps T croît. Suivant la loi commune à tous les phénomènes analogues, l'écartement croît d'abord beaucoup quand T part de 0, mais reste à peu près invariable dès que T a pris une valeur notable.

Par exemple, on a tordu trois fils de 180° pendant les temps T égaux à 30 sec., 5 min. et 60 min. L'écartement croît à peu près de la même quantité quand le temps T passe de 30 sec. à 5 min. que quand il passe de 5 min. à 60 min. Les deux branches sont infléchies : la supérieure tourne sa concavité vers le haut, l'inférieure tourne la sienne vers le bas; la courbe moyenne est à peu près rectiligne. La torsion de 180° n'entraîne que de faibles torsions permanentes réelles ou apparentes. Après 20 minutes

d'oscillation les torsions permanentes des trois fils étaient 2°,3 — 7°,8 — 16°,6. Mais ce ne sont pas là des déformations entièrement permanentes. Ainsi, pour le troisième fil, la torsion pseudo-permanente n'était plus que de 13°,6 après 12 heures de repos, et elle n'avait pas atteint sa limite.

Enfin, les courbes moyennes à peu près rectilignes forment un faisceau convergent; la plus élevée correspond au temps T le plus grand. Elles ne se coupent pas dans le champ de l'expérience.

On a laissé le fil pour lequel T était 60 minutes, se reposer pendant 24 heures après la première opération et l'on a recommencé le même lancement. $n = 1$, $\mathfrak{T} = 180°$; la courbe des décréments a été trouvée unique, toute dissymétrie avait disparu. On constate donc dans ces expériences une dissymétrie moins prononcée et pouvant disparaître plus complètement que dans le cas d'une préparation par torsion permanente préalable.

Deuxième série. — *On maintient la torsion* (180°) *uniformément* 10 *minutes. On ramène au couple nul. On attend alors un temps* T *variable d'un fil à l'autre et on lance suivant la formule* $n = 1$, $\mathfrak{T} = 180°$.

On étudie la courbe des décréments.

Au moment où l'on ramène au couple nul, il existe une torsion subpermanente qui diminue avec le temps T. Ainsi elle est pour les trois fils étudiés :

20°,6	au bout du temps	T =	1 minute.
15°,3	»	95	»
12°,9	»	805	»

On lance alors; après soixante oscillations, elle est à peu près la même pour les trois fils et égale à 4°,1 en moyenne. Donc la courbe des décréments sera double, les deux branches peuvent d'ailleurs se raccorder presque immédiatement. En fait elles sont pratiquement confondues

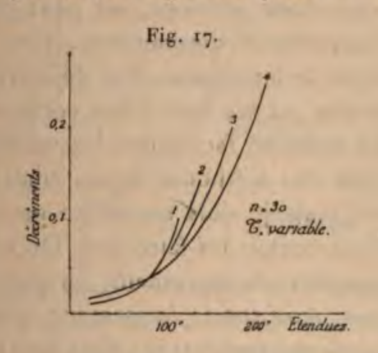
pour le troisième fil, mais nettement distinctes pour le premier. La dissymétrie est donc ici presque entièrement subpermanente; elle disparaîtrait à peu près complètement pour un repos suffisamment prolongé.

Il semble tout naturel de l'attribuer ici à ce qu'on appelle proprement *réactivité*, qui est une modification dissymétrique plus ou moins passagère, et d'attribuer au contraire les dissymétries par grandes déformations antérieures à un véritable écrouissage de symétrie hélicoïdale.

FILS RECUITS ET ÉTIRÉS PLUS OU MOINS SANS FILIÈRE.

31. *Lancement ϖ variable; n = 30 pour tous les fils. Chaque fil ne sert qu'une fois.* — La figure 17

Fig. 17.



représente le résultat des expériences. Les courbes 1, 2, 3, 4 correspondent aux valeurs de ϖ : 17°, 34°, 90°, 180°. La comparaison avec la figure 12, qui donne le résultat des mêmes expériences pour les fils étirés à la filière, montre une différence essentielle.

Pour les petites étendues le décrément croît à mesure que ϖ croît, l'étendue initiale augmente : il en est de même pour les fils étirés à la filière.

Mais pour les grandes étendues, c'est l'inverse qui se produit; de manière que les courbes $\delta = f(A)$ se coupent. Pour ne pas compliquer la figure on n'a tracé qu'une

partie des courbes 2 et 3; elles viendraient s'intercaler dans l'ordre de leurs numéros entre les courbes 1 et 4 pour les petites étendues.

En définitive, à mesure que le fil s'écrouit, les δ qui correspondent aux grandes étendues diminuent. La valeur absolues des δ est d'ailleurs beaucoup plus grande que pour les fils étirés avec la filière.

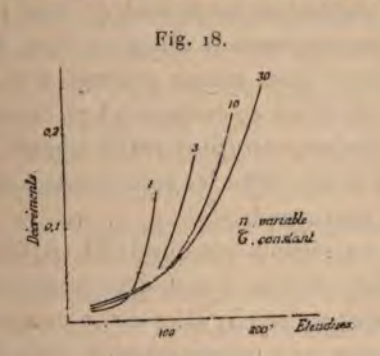
Pendant le lancement les étendues croissent d'une manière continue sans dissymétrie; la courbe des étendues a la forme 1 (*fig.* 11). Ce fait semble d'ailleurs nécessaire, puisque les décréments doivent décroître à mesure que l'écrouissage augmente.

Il faut observer que, avec les fils recuits et l'oscillateur lourd dont nous nous servions, on peut produire très facilement d'apparentes dissymétries, rien que par la manière de faire le lancement. J'ai déjà dit que la méthode que j'étudie ici est loin d'être correcte (nº 7). Je montre qu'elle redonne facilement les résultats que j'ai déjà trouvés par des méthodes moins contestables mais plus malaisées; mais je dois mettre en garde contre ce que l'on pourrait vouloir lui faire dire. On constate que, suivant la brusquerie du lancement, on peut modifier la loi des étendues *pendant le lancement;* il est d'ailleurs très difficile que les lancements aux deux bouts du parcours soient bien identiques. Quand on agit à la main, on tire dans l'un des cas, on pousse dans l'autre. D'où une inégalité dans le choc des pièces métalliques, une dissymétrie apparente dans les étendues. Les dissymétries observées dans le lancement étant de l'ordre de celles que l'on peut produire intentionnellement, nous pouvons conclure qu'elles ne sont pas essentielles, d'autant plus qu'elles n'existent plus pendant les oscillations libres de l'oscillateur. Ces phénomènes sont très marqués avec les fils recuits, surtout à cause du poids de l'oscillateur qui approche du poids capable de produire un allongement.

Le fil recuit s'allonge toujours un peu quand on le met en place; d'ailleurs on surchargeait de 100^g l'oscillateur à ce moment, pour être sûr que, l'oscillateur une fois déchargé, on ne serait pas trop près de la charge produisant un allongement. L'allongement permanent du fil à partir de son état recuit était toujours très inférieur à 1 pour 100, comme nous allons le montrer indirectement tout à l'heure.

32. *Lancement $\mathfrak{T}$ constant d'un fil à l'autre; n variable.* — La figure 18 représente le résultat des

Fig. 18.



expériences pour les valeurs de $n = 1, 3, 10, 30$ et pour $\mathfrak{T} = 180°$. Le système des courbes a exactement l'allure du système de la figure 17. A mesure que n augmente, les décréments décroissent pour les grandes étendues et croissent pour les petites.

Une fois de plus je fais observer à quel point la métaphore de fatigue est insuffisante : les grands parcours modifient le fil dans le sens inverse de ce que l'on serait tenté d'appeler une *fatigue*. Il est vrai que les mythologues pourraient dire que les parcours, appliqués aux fils recuits, sont des exercices sains qui développent leur constitution. Outre que cette explication ne s'applique pas aux petites étendues, son ridicule me dispense d'insister.

33. *Fils plus ou moins étirés sans filière. Parcours réitérés pour un même fil.* — Voici comment on a opéré. Le lancement est : $n = 1$, $\mathfrak{E} = 180°$; on laisse les oscillations libres s'amortir et l'on recommence 45 minutes après sur le même fil, et ainsi de suite. On obtient ainsi une série de courbes. On recommence sur un autre fil qui a été plus ou moins étiré à la main sans filière. Le résultat total se compose donc d'un certain nombre de faisceaux.

Supposons d'abord que le fil n'ait été allongé que par le poids de l'oscillateur augmenté de 100^g (*voir* n° 31). Les courbes successivement obtenues sont disposées les unes par rapport aux autres comme les courbes des figures 17 et 18. Elles se coupent. Les décréments pour les grandes étendues sont plus petits quand on passe de l'une d'elles à la suivante : les décréments pour les petites étendues sont plus grands.

Supposons en second lieu que le fil ait été allongé de 5 pour 100. Les courbes successives se disposent comme celles des figures 12 et 13 ; elles ne se coupent plus : les décréments pour une même étendue sont plus grands, quand on passe de l'une d'elles à la suivante. Les courbes se superposent à peu près pour les petites étendues.

Si maintenant nous comparons les deux faisceaux précédents, nous trouvons que le second coupe le premier.

En définitive, l'allongement permanent diminue notablement les décréments pour les grandes étendues, mais l'augmente pour les petites. Le fait de réitérer le parcours, qui augmente toujours les décréments pour les petites étendues, le diminue pour les grandes quand l'allongement est petit ; il l'augmente au contraire quand l'allongement est grand.

Voici maintenant un résultat fort important et que nous avons déjà signalé bien des fois. Il doit exister un certain allongement de a pour 100, pour lequel les réitérations

du parcours doivent laisser à peu près invariables les décréments pour les grandes étendues, pourvu bien entendu que le nombre n'en soit pas trop grand. L'expérience montre qu'on l'a déjà dépassé, quand l'allongement est de 1,5 pour 100. Nous avons déjà souvent insisté sur ce fait que les modifications dues aux déformations permanentes, à partir d'un fil recuit, sont énormes pour les premières déformations et très petites ensuite. En particulier, il en est ainsi pour la diminution du coefficient de torsion (rigidité) produite par l'allongement permanent.

34. *Fil recuit préparé par une torsion permanente.* — Les fils recuits sont préparés par des torsions permanentes de 0,25, 0,50, 1, 2 tours-centimètre; c'est-à-dire par des torsions de 25 tours, 50 tours, etc., pour 1^m de fil. On les essaie par l'opération $n = 1$, $\mathfrak{T} = 180°$. La torsion permanente produit sur les courbes $\delta = f(A)$ un effet analogue à l'étirage sans filière. Le faisceau obtenu a l'allure de ceux représentés dans les figures 17 et 18.

La torsion permanente impose-t-elle une dissymétrie? L'expérience répond par l'affirmative, les décréments se placent sur deux courbes distinctes, mais elles sont incomparablement plus rapprochées que pour les fils étirés à la filière. Ce résultat n'a rien qui puisse nous étonner; nous savons que tout ce qui touche à la réactivité augmente d'intensité à mesure que le fil est étiré davantage, que ce soit d'ailleurs avec ou sans filière.

La dissymétrie est peu marquée pour les décréments des oscillations libres; elle est notable pendant le lancement. C'est qu'alors les parcours sont beaucoup plus grands et qu'au lieu d'avoir seulement affaire aux parties presque rectilignes des courbes de torsion, on utilise les parties les plus infléchies, correspondant à des torsions permanentes assez considérables, et pour lesquelles l'influence de la torsion permanente préparatoire reste grande. Le sens des phénomènes est naturellement le

même que pour les fils étirés à la filière (n° 24), le principe qui les régit est aussi le même.

Les fils étirés sans filière présentent les mêmes dissymétries après une torsion permanente préparatoire, mais toujours moins intense que les fils étirés d'un même tant pour 100 avec filière.

35. *Lancement de sens unique.* — Opérons sur un fil recuit; faisons 20 lancements de 360°.

Voici d'abord les résultats pour le lancement. On se reportera à la figure 2.

Pendant le lancement le fil se déforme presque entièrement d'une manière permanente; la portion CD de la courbe de torsion est à peu près horizontale. Le point D_1 est voisin du point C et, alors même que la partie ABC de la courbe sur laquelle se fait le lancement serait plus redressée que la partie correspondante de la courbe D_1EA' de retour, la distance AA' sera très inférieure à 360°. Au début elle pourra ne valoir que quelques degrés.

La courbe CD se relève peu à peu, à mesure que le fil s'écrouit par torsion; les parcours d'aller et de retour croissent, et simultanément leur différence augmente. Ainsi, au vingtième lancement,

$$\overline{\gamma\alpha'} = 398^\circ, \qquad \alpha\gamma = 239, \qquad \overline{\alpha\alpha'} = \overline{AA'} = 159^\circ.$$

Voici quelles formes relatives ont alors les courbes de torsion. Le début de la courbe ABD sur laquelle se fait le lancement est plus redressée que la partie correspondante de la courbe D_1EC. La partie terminale CD est plus infléchie que la partie terminale de la seconde courbe.

Passons maintenant aux oscillations libres.

L'amortissement supprime immédiatement les parties terminales. Le lancement se fait sur la courbe directe puisqu'il est produit en haut dans le sens inverse. La courbe directe est donc moins infléchie, les étendues directes sont relativement plus petites. Donc les décré-

ments dont le symbole est $\frac{\text{direct}}{\text{inverse}}$ seront relativement plus petits que ceux dont le symbole est $\frac{\text{inverse}}{\text{direct}}$. C'est ce que l'expérience montre.

Toutefois les différences sont faibles et passeraient inaperçues pour des lancements moindres.

36. *Système de grands parcours précédé et suivi de systèmes de parcours plus petits sur le même fil.* — Après avoir décrit le système de parcours correspondant au lancement $n = 1$, $\mho = 180^\circ$ et déterminé la courbe des décréments (I) correspondante, imposons le lancement $n = 30$, $\mho = 180^\circ$ et déterminons la courbe (II) des décréments. La courbe II coupe la courbe I, comme il aurait été légitime de le conclure par analogie avec ce qui est dit au n° 32.

Imposons maintenant à nouveau le lancement $n = 1$, $\mho = 180^\circ$ et réitérons-le avec des intervalles croissants de repos, comme nous avons fait au n° 26 pour des fils étirés à la filière. Nous trouvons des courbes III, qui sont très légèrement au-dessous de la courbe II, et qui ne se modifient que très peu avec le repos, beaucoup moins que pour les fils étirés.

Naturellement les courbes III coupent la courbe I. Donc le système des grands parcours modifie les décréments du système des petits : les diminue pour les grandes étendues, les augmente pour les petites. On comparera ce résultat avec celui que j'ai énoncé au n° XIII de mon travail *Sur la torsion des fils fins*. Comme les parcours employés avaient toujours, grands et petits, une étendue relativement grande, je n'avais observé que la première partie du phénomène.

Comparons maintenant les courbes III à la courbe II. Ce qui revient à dire qu'après avoir fixé un grand parcours et déterminé les décréments à partir de ce parcours, nous en fixons plus ou moins un plus petit et déterminons

les décréments à partir de celui-ci. L'expérience dit que, pour des étendues égales, les décréments seront plus petits dans la seconde opération.

Nous pouvons varier à l'infini les expériences de ce genre; ce qui précède suffit à montrer le parti que l'on peut tirer de la méthode.

PETITS PARCOURS RÉPÉTÉS UN GRAND NOMBRE DE FOIS.

37. Lorsque les parcours imposés sont relativement petits, ont toujours une étendue inférieure à 0,1 millième par exemple, on ne peut espérer constater une influence du nombre des parcours sur la courbe des décréments qu'à la condition de le prendre très grand. On est donc forcé d'employer le lancement automatique. Les expériences ont été faites avec des fils étirés à la filière et des parcours répétés un grand nombre de fois d'une étendue maxima voisine de 0,1 millième. Le fil a $0^{mm},545$ de diamètre et 1^{m} de long; une rotation de 20° correspond à une étendue de 0,095 millième.

Dans la mise en place, le fil subit fatalement des torsions qui peuvent être très supérieures à la limite indiquée (moitié du parcours, soit 10°); on doit le laisser reposer un nombre de jours suffisant pour que l'effet de ces torsions disparaisse peu à peu, au moins en partie. On détermine alors la courbe des décréments, puis on impose un grand nombre de parcours, 500 ou 1000 par exemple; on détermine à nouveau la courbe des décréments. Elle est très légèrement supérieure à la précédente. Si on laisse ensuite le fil au repos, elle s'abaisse peu à peu.

Les déplacements sont très petits; ces expériences confirment donc absolument celles de Tomlinson. Si l'étendue des parcours, au lieu d'être de l'ordre de 0,1 millième, avait été inférieure à 0,03 millième, les déplacements eussent été inappréciables, au moins pour un fil de cuivre étiré. Le nombre des parcours nécessaires pour

produire un déplacement donné de la courbe des décréments diminue considérablement quand l'étendue croît, beaucoup plus vite qu'en raison inverse. On peut dire que, pour de très petites étendues, il n'y a pas fatigue de cohésion.

CONCLUSIONS.

38. Jusqu'à présent les physiciens se sont généralements bornés à étudier les décréments dans les conditions où ils sont constants. Ils n'ont jamais considéré systématiquement la courbe entière des décréments. Elle nous fournit cependant, comme on vient de le voir, de précieuses indications sur la nature du métal et sur ses modifications. Assurément, elle est d'une interprétation théorique délicate, ainsi que je me suis efforcé de le prouver dans la première partie de ce Mémoire : mais elle résout immédiatement des problèmes qualitatifs dont la solution quantitative est infiniment pénible. Elle mérite de passer dans la pratique courante, pourvu que l'on ne veuille pas lui faire rendre ce qu'elle est incapable de donner.

La courbe des décréments du fer présente deux points d'inflexion avant d'aboutir normalement à l'axe des décréments : elle est considérablement modifiée par le magnétisme.

Je n'insiste pas pour le moment, car le sujet mérite une étude détaillée.

Cette indication prouve seulement que la courbe des décréments, par les modifications considérables de forme et de position qu'elle peut avoir, fournit dans bien des cas une méthode d'analyse commode et sensible.

Note sur les limites d'élasticité.

Il n'est pas impossible qu'une entente finisse par se faire sur l'existence de la limite d'élasticité. Je n'ai pas à

montrer ici qu'il ne peut être question de chercher une limite d'élasticité pour les phénomènes *non homogènes,* tels que la torsion d'un cylindre plein et surtout la flexion d'une verge. Il ne s'agit donc que de la traction d'un cylindre quelconque; la torsion d'un tube creux dont les parois seraient très minces pourrait, sans absurdité, donner une limite d'élasticité; mais pour bien des raisons l'expérience précise est impossible. Peut-être réussirait-on à tordre un tel cylindre à l'intérieur duquel une pression *suffisante* serait exercée, sans qu'il en résultât une modification par trop notable de la forme géométrique.

Bornons-nous donc à discuter le cas d'une traction sur un cylindre.

Le problème étant ainsi limité, écartons d'abord l'objection d'un bon sens un peu trop rapide. Les ponts, a-t-on dit, sont parfaitement élastiques : donc il existe une limite d'élasticité. Mais on confond alors deux questions; personne ne nie qu'au-dessous d'une certaine charge, les corps *ne puissent être* parfaitement élastiques : l'existence d'une partie rectiligne dans la courbe de traction de *certains* corps, mettons même de tous les corps *travaillés industriellement,* ne fait pas doute et n'est pas contestée.

Encore faut-il s'entendre sur le mot *parfaitement élastique;* car les phénomènes de réactivité existent toujours, quel que soit le corps, si petite que soit la déformation, quelle que soit d'ailleurs la nature de cette déformation. Ai-je besoin de rappeler qu'il est impossible de se servir de fils métalliques pour faire une balance de torsion absolument précise, et que les effets de la réactivité sont si intenses et si gênants, qu'on est conduit à employer du fil *recuit,* alors qu'il semblerait naturel d'utiliser du fil fortement étiré à la filière, afin d'augmenter la longueur de la partie à peu près complètement rectiligne de la courbe de torsion.

Qu'on se rappelle que Boys doit à la possibilité d'obtenir des fils de quartz qui ne présentent pas de réactivité, la merveilleuse précision de sa balance.

Les fils métalliques peuvent être parfaitement élastiques *malgré la réactivité*, en ce sens qu'*en définitive* ils reviennent à leur longueur initiale après la déformation, mais non pas en ce sens que la courbe de traction est rigoureusement rectiligne. Le cycle force-déformation se ferme, mais il embrasse une aire non nulle.

Laissons ces phénomènes qui n'intéressent pas l'ingénieur, et que d'ailleurs celui-ci n'a jamais nié.

Voici la première question contestée : *Existe-t-il un point anguleux sur la courbe de traction?* Les physiciens opérant directement, *sans intermédiaires mécaniques,* n'en ont jamais constaté. Ils se servent, il est vrai, de pièces de faible diamètre; mais elles n'en sont que plus homogènes.

Dans le cas où la courbe de traction d'un fil aurait un point anguleux, il ne serait pas absurde de n'en pas trouver sur la courbe d'une pièce de fort diamètre : mais la proposition inverse est insoutenable. On est amené à conclure que les points anguleux absolument nets que fournissent les machines industrielles sont dus à l'imperfection de ces machines. D'ailleurs ce n'est pas aux physiciens à faire la preuve, puisque la correction de leurs expériences ne peut être suspectée : Wertheim, dont l'habileté est considérable, n'a jamais constaté rien de pareil. Opérant plus systématiquement que lui, j'arrive aux mêmes conclusions.

Mais il est exact que dans bien des cas la courbe de traction présente, non pas un point anguleux, mais une courbure plus ou moins prononcée, dont le rayon est d'autant plus petit que la pièce a été plus fortement étirée, martelée, laminée. C'est là une conséquence d'un principe énoncé par Coulomb en 1775, exhumé par Gertsner,

retrouvé par Tresca en 1871 et, enfin, que les ingénieurs se proposent de redécouvrir jusqu'à la fin des siècles. Deux Mémoires récents de MM. Galy-Aché (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXX, p. 326) et Frémont (*Bulletin de la Société d'encouragement*, 1903) nous le présentent encore comme une nouveauté. *Un corps déformé par une certaine force ou un certain couple devient parfaitement élastique pour toutes les forces et tous les couples inférieurs aux précédents.* Si ce principe était rigoureux, *hypothèse que j'ai montrée assez grossièrement inexacte,* il y aurait toujours, sur la courbe de traction d'un métal déjà travaillé, un point anguleux, une brisure d'autant plus nette que la déformation préliminaire aurait été plus grande.

Ainsi donc, quand M. Aché nous dit qu'*on peut faire disparaître à volonté les déformations permanentes de ce qu'il appelle « la première période de la courbe de traction »*, il ne fait que mettre en pratique le principe de Coulomb. Mais ce principe s'applique tout le long de la courbe et non pas seulement à son début. Pour des déformations convenables on peut rendre une pièce parfaitement élastique jusqu'à la rupture, *rigoureusement* dit le principe de Coulomb, *à peu près* rectifient nos expériences. Il suffit de considérer la forme de la courbe de traction pour comprendre que la brisure sera d'autant plus plus nette (principe de Coulomb), pour parler exactement, que le rayon de courbure sera d'autant plus petit, que l'on aura été plus loin dans la première opération.

Ceci dit, la solution du problème posé va de soi : *Existe-t-il un point anguleux sur la courbe de traction? Non.* Mais il peut exister des courbures de faible rayon qui se confondront vaguement avec le point anguleux dont la définition imparfaite suffit aux ingénieurs et à la précision de leurs machines. C'est précisément ce qui les indigne : ils ne veulent pas admettre que leurs

expériences, assurément indispensables à la pratique, soient d'un intérêt théorique douteux.

Reste une seconde question. *Est-il possible de trouver un état du métal pour lequel la courbe de traction ne présente rigoureusement pas de partie rectiligne? En d'autres termes, les déformations permanentes* PEUVENT-ELLES *se produire* QUELQUEFOIS *si petites que soient les déformations totales?*

C'est ici que les ingénieurs triomphent à peu de peine en équivoquant sur le sens de l'énoncé.

Ils prouvent que *pour leurs échantillons* il existe une partie rectiligne dans la courbe de déformation; je viens de montrer qu'il ne s'agit pas de cela, que le principe de Coulomb, voici un siècle et quart, nous apprend à allonger cette partie rectiligne qui se présente pour tout métal *travaillé industriellement et non recuit avec le plus grand soin*. Il s'agit de savoir si l'on peut rencontrer des échantillons ne présentant pas cette partie rectiligne.

Tous les physiciens prétendent qu'un métal tel que l'argent, le platine, le cuivre, etc., parfaitement recuit, se déforme d'une manière permanente si petit que soit l'allongement.

Et, phénomène remarquable, les ingénieurs disent exactement la même chose; seulement, de peur d'affaiblir l'importance de la limite d'élasticité *qui n'existe pas*, ils proposent des explications invraisemblables de ce qu'ils ne peuvent nier.

Par exemple M. Galy-Aché dit que *ces déformations permanentes sont petites relativement aux déformations élastiques simultanées*. Étudions ce que vaut cette proposition. Voici une courbe de traction qui résulte de la superposition des deux phénomènes, les allongements parfaitement élastiques et les allongements permanents. D'une manière générale, dans le plan traction-allongement elle se compose *d'une droite qui se continue par une*

courbe plus ou moins brusquement infléchie. Ce que dit M. Galy-Aché peut s'énoncer ainsi : au voisinage du point de raccordement la distance de la tangente rectiligne (continuation de la partie rectiligne de la courbe) à la partie courbe est très petite, plus petite que la distance de cette courbe à l'axe des tractions. C'est là une de ces vérités que personne ne songe à contester, mais dont personne n'essaiera de rien tirer pour la classification des phénomènes.

Voici la seconde raison que cet auteur a de distinguer les petites déformations du début des grandes déformations de la fin. *Les premières varient d'un barreau à l'autre*. Depuis longtemps j'ai fait justice de cet argument : les phénomènes varient d'un barreau à l'autre, parce que les barreaux ne sont point identiques ; ou bien que la machine industrielle n'est ni assez sensible ni assez précise. Il est impossible de conclure autre chose : on ne base pas une théorie sur ce fait que les résultats sont discordants.

M. Galy-Aché dit que l'application des premières charges « a eu pour effet non seulement de mettre en jeu les propriétés élastiques du barreau, mais aussi de le redresser, d'équilibrer les défauts d'homogénéité et de faire disparaître les dissymétries accidentelles.

« C'est à ces causes, indépendantes du métal lui-même, qu'il faut attribuer les petites déformations permanentes observées dans la période élastique. »

Malheureusement ces hypothèses ne remplacent pas une expérience : quand M. Galy-Aché aura montré un point anguleux sur la courbe de traction d'un fil métallique d'un métal quelconque, *en opérant directement*, on pourra discuter son explication. Mais elle ne peut faire rejeter les expériences de tous les physiciens qui se sont occupés de la question, de Wertheim en particulier.

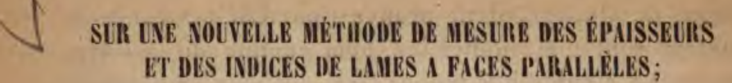
Quand il ajoute que des faits de ce genre sont d'une

observation quotidienne et donne comme exemple les coups de *matage,* il ne prouve rien. Car ces coups de matage sont une application bien connue du principe approché Coulomb-Gerstner, qui lui-même ne prouve rien dans l'espèce.

Le Mémoire de M. Frémont présente un réel intérêt comme cherchant, non plus à cacher, mais bien à corriger les défauts des machines industrielles. Il ne nie, pas plus que M. Galy-Aché, les petites déformations permanentes dès le début de la traction pour des métaux très recuits, et applique aussi sans s'en douter le principe de Coulomb. On sera toutefois difficilement convaincu qu'il soit possible de déterminer avec assez de précision la section où commencent à se déformer ses éprouvettes cônes, pour que les physiciens puissent avoir à revenir sur leur affirmation qu'il n'existe pas de point anguleux de la courbe de traction d'un métal tel que le cuivre, ni d'ailleurs de palier sur la courbe d'un fer.

Sa théorie, qui se rapproche de celle de M. Galy-Aché, est ingénieuse; mais je ne me suis jamais occupé que des courbes de déformations, je ne parlerai donc pas de la structure microscopique.

M. Galy-Aché conclut à la fin de son Mémoire « qu'après une déformation homogène, le métal a acquis dans tous les sens les mêmes propriétés mécaniques »; c'est-à-dire qu'il est resté isotrope. J'ai déjà discuté la question dans un Mémoire paru ici même (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, 1901) : elle est résolue dans dans le sens contraire à l'opinion de M. Galy-Aché. Les expériences du Mémoire qui précède suffisent seules pour entraîner la conviction. Je regrette que l'on revienne indéfiniment sur les mêmes questions, avec les mêmes affirmations sans preuve.



SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES ÉPAISSEURS ET DES INDICES DE LAMES A FACES PARALLÈLES;

PAR MM. J. MACÉ DE LÉPINAY ET H. BUISSON.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

La méthode de mesure interférentielle des épaisseurs, imaginée par l'un de nous en 1887 et appliquée, en particulier, à la vérification du kilogramme, repose sur l'observation des franges des lames mixtes sous forme des franges de Talbot (¹). Des deux moitiés du faisceau lumineux issu d'un collimateur, l'une traverse l'air d'indice absolu ν, l'autre traverse normalement la lame, d'épaisseur e, d'indice absolu N. On observe le phénomène au moyen d'une lunette réglée pour l'infini. L'ordre d'interférence p_f sous incidence normale est lié à ν, e, N et à Λ, longueur d'onde dans le vide de la radiation éclairante par

$$p_f = \frac{(N-\nu)e}{\Lambda}. \qquad (1)$$

Cette méthode présente le grave inconvénient de nécessiter la connaissance d'une donnée auxiliaire, l'indice N de la lame. Or, alors même que l'on aurait entièrement surmonté les difficultés inhérentes aux mesures goniométriques, dès que l'épaisseur à mesurer dépasse 2^{cm} ou 3^{cm}, c'est cette opération préliminaire qui se trouve limiter (à $\frac{1}{600000}$ environ) la précision qu'il est possible d'atteindre. Il est toujours à craindre, en outre, malgré la précaution de déterminer l'indice sur un prisme tiré du même mor-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. X, 1887, p. 68; 7ᵉ série, t. V, 1895, p. 210 et t. XI, 1897, p. 102.

ceau que la lame, que l'indice du prisme et celui de la lame ne soient pas rigoureusement identiques.

Cet inconvénient disparaît [1] si l'on combine l'observation de franges des lames mixtes avec celle de franges des lames parallèles, en ayant soin, pour éviter les erreurs possibles de variations tant d'épaisseur que d'indice, de faire porter les deux séries de mesures sur la même région de la lame.

Supposons, en effet, que l'on observe le phénomène d'interférence dû à la superposition des ondes réfléchies sur les deux faces de la lame. Au point du champ de l'appareil d'observation où se superposent les mouvements vibratoires qui se sont réfléchis normalement, correspond un ordre d'interférence p_l donné par

$$p_l = \frac{2Ne}{\Lambda}. \tag{2}$$

Les équations (1) et (2) [2] donnent

$$p_l - 2p_f = p_a = \frac{2\nu e}{\Lambda} \tag{3}$$

et

$$N = \frac{\Lambda p_l}{2e}. \tag{4}$$

L'équation (3) permet de calculer l'épaisseur de la lame, indépendamment de la connaissance de son indice.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 898.

(2) Pour éviter toute ambiguïté et toute erreur de calcul, nous ne faisons intervenir que les valeurs absolues des longueurs d'onde et des indices. Dans l'équation (3), le rapport $\frac{\Lambda}{\nu}$ est la longueur d'onde dans l'air dans les conditions de l'expérience. Il ne diffère du nombre obtenu dans l'air à 15°, pression normale, par MM. Michelson et Benoît, que par une correction très faible. Il est donc indépendant du nombre particulier que l'on adopte pour l'indice normal de l'air. Par contre, ce dernier intervient dans la valeur de Λ et, par suite, dans celle des indices [équation (4)]. Nous avons admis les nombres de M. Perreau (*Journ. de Phys.*, 3e série, t. IV, 1895, p. 411).

Le nombre p_a a, d'ailleurs, une signification simple : c'est l'ordre d'interférence correspondant aux mouvements vibratoires qui se seraient réfléchis normalement sur les deux faces d'une lame d'air de même épaisseur que la lame étudiée. Comme il existe, entre les parties fractionnaires ε_f, ε_t et ε_a des trois ordres d'interférence, une relation de même forme

$$\varepsilon_a = h + \varepsilon_t - 2\varepsilon_f,$$

h étant un entier positif ou négatif, il est toujours possible de calculer la partie fractionnaire ε_a de l'ordre d'interférence p_a des anneaux dans l'air, en la déduisant des parties fractionnaires directement mesurées des ordres d'interférence p_f et p_t, sans qu'il soit nécessaire de connaître les parties entières de ces derniers. Quant à la partie entière de p_a, elle s'obtient par la méthode devenue classique des excédents fractionnaires ([1]), en comparant les résultats donnés par trois radiations différentes. Une mesure préalable au sphéromètre limite l'étendue des essais. Le calcul se trouve singulièrement facilité par ce fait que les données numériques utilisées sont les rapports, deux à deux, des longueurs d'onde des radiations employées, connus aujourd'hui avec toute la précision nécessaire.

Cette méthode de mesure interférentielle présente sur les autres, récemment imaginées ([2]), plusieurs avantages : elle est plus directe, car elle ne fait intervenir d'autres surfaces que celles qui limitent la lame étudiée; elle n'exige point, comme la méthode de M. Chappuis, que

---

([1]) *Voir* MACÉ DE LÉPINAY, *Franges d'interférence et leurs applications métrologiques* (collection *Scientia*), IIe Partie, Chap. III.

([2]) FABRY, MACÉ DE LÉPINAY et PEROT, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 1317. — CHAPPUIS, *Comité international des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 1897, p. 66. — *Voir* MACÉ DE LÉPINAY, *loc. cit.*, IIIe Partie, Chap. III.

les surfaces soient rigoureusement planes sur toute leur étendue; enfin, elle ne nécessite l'emploi d'aucun appareil délicat et peut être montée avec ceux que l'on trouve dans tous les laboratoires.

Remarquons, en outre, que l'on peut déduire de l'équation (4) la valeur de l'indice pour chacune des radiations utilisées. Il est seulement nécessaire de prendre comme point de départ, pour effectuer les calculs, des données primitives suffisamment exactes, en appliquant, au besoin, pour les corriger progressivement, les méthodes générales connues [1]. Nous reviendrons plus loin sur cette application intéressante mais délicate de notre méthode. Signalons seulement que la précision obtenue étant proportionnelle à l'épaisseur, dépassera facilement celle que l'on peut attendre de mesures goniométriques.

DISPOSITION EXPÉRIMENTALE.

L'observation, tout aussi bien des franges mixtes que des franges des lames à faces parallèles, semble pouvoir se faire indifféremment en lumière homogène et en lumière blanche (spectres cannelés). En réalité, l'emploi exclusif de radiations homogènes s'impose; les cannelures du spectre, six fois plus serrées dans le cas des franges des lames parallèles que dans celui des lames mixtes, deviendraient rapidement inobservables, même en faisant usage d'un réseau de Rowland de 7^m de rayon de courbure. Avec des radiations homogènes, qui ont été dans ce travail les radiations rouge (R), verte (V) et bleue (B), du cadmium, les aspects des franges et leurs modes d'observation sont les suivants [2] :

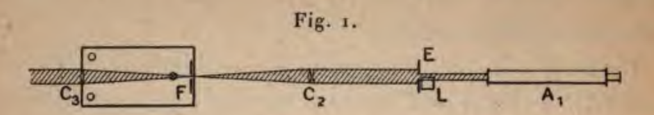
---

[1] MACÉ DE LEPINAY, *loc. cit.*, IIe Partie, Chap. V.

[2] Si la substance de la lame est cristallisée, on doit opérer en lumière polarisée parallèlement à une des directions principales.

Franges des lames mixtes. — Le large faisceau lumineux issu d'une fente éclairée F (*fig.* 1), placée dans le

Fig. 1.



plan focal d'une lentille collimatrice C_2, tombe normalement sur la lame à étudier L et près de l'un de ses bords. La lame est recouverte d'un écran opaque E, qui la déborde, percé d'une ouverture carrée de 6^{mm} de côté. Cette ouverture découvre sur la lame une bande de 3^{mm} de large et laisse libre dans l'air une bande de 3^{mm} également. Les deux faisceaux interférents se superposent dans le plan focal de l'objectif de la lunette d'observation A_1, dont le pouvoir grossissant doit être assez considérable. L'aspect des franges qui se substituent à l'image de la fente est donné par les formules d'Airy [1]. Il est complexe et dissymétrique, sauf dans deux cas particuliers. Si l'on a

$$d = \frac{2K\Lambda}{2},$$

on obtient un maximum central, et si l'on a

$$d = \frac{(2K+1)\Lambda}{2},$$

un minimum central [2].

Ces deux aspects particuliers du phénomène et surtout le second, que nous avons seul utilisé, sont faciles à saisir. Il suffit, pour les réaliser successivement, de faire varier l'inclinaison de la lame sur le faisceau qui la traverse en

(1) MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 475.

(2) d étant le retard de l'onde qui a traversé la lame sur celle qui a traversé l'air.

la faisant tourner autour d'un axe vertical, car l'on modifie ainsi, d'une manière continue, la différence de marche d. Or cette dernière est donnée en fonction de l'incidence i et de la différence de marche d_0 correspondant à l'incidence normale par

$$d = d_0 + \frac{d_0 i^2}{2N}.$$

Posons alors

$$d_0 = (x + \varepsilon_f)\Lambda,$$

x étant un entier et ε_f la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence sous l'incidence normale; comme l'on a, dans le cas d'un mininum central pour l'incidence i,

$$d = \frac{(2K+1)\Lambda}{2},$$

on trouve

$$\varepsilon_f = h + \frac{1}{2} - \frac{d_0 i^2}{2N\Lambda},$$

h étant un nombre entier que l'on choisit chaque fois de telle sorte que ε_f soit positif, compris entre o et 1.

Il est commode de mesurer $i = \frac{a}{2D}$ par la méthode de Poggendorff, a étant le déplacement de l'index lumineux sur l'échelle dont la distance au miroir est D. Les coefficients de i^2 ou de a^2 dans la formule précédente peuvent être calculés d'avance; il suffit de connaître des valeurs approchées de N et de e.

Franges des lames parallèles. — On éclaire la région étudiée de la lame par un faisceau de lumière convergente en y projetant l'image de la source. Les franges se présentent sous forme d'anneaux concentriques que l'on observe dans une lunette de faible grossissement (*fig.* 2). Si l'on opère par réflexion, la lunette est placée latéralement en A_2, la lumière réfléchie par la lame y est renvoyée par une glace non étamée, inclinée à 45°, M.

Dans ces conditions, le centre du phénomène correspond à l'interférence des ondes qui se sont réfléchies normalement sur les deux faces de la lame. Soit

$$d_0 = (y + \varepsilon_l)\Lambda,$$

la différence de marche vraie (1) correspondante, y étant,

Fig. 32.

comme plus haut, un entier, et ε_l la partie fractionnaire cherchée de l'ordre d'interférence. A un anneau de diamètre apparent $2i$ correspond une différence de marche d donnée par

$$d = d_0 - d_0 \frac{i^2}{2N^2}.$$

Supposons que ce diamètre apparent soit celui d'un anneau sombre. La valeur correspondante de d est de la forme

$$d = 2K\frac{\Lambda}{2}.$$

Il en résulte

$$\varepsilon_l = h + d_0 \frac{i^2}{2N^2\Lambda},$$

h étant nul ou entier négatif.

(1) Nous entendons par différence de marche vraie celle qui est due exclusivement à ce que les deux ondes interférentes ont parcouru, dans les divers milieux traversés par elles, des chemins différents. Elle ne comprend donc pas, dans le cas actuel, le changement de phase dû à l'une des deux réflexions.

Le diamètre apparent $2i$ s'obtient en faisant pivoter la lame autour d'un axe vertical et mesurant, par la méthode de Poggendorff, l'angle des deux orientations de la lame pour lesquelles l'anneau considéré se superpose au fil vertical de la lunette. Comme plus haut, le coefficient de i^2 dans la formule ci-dessus peut être calculé d'avance.

Quelques difficultés peuvent se rencontrer dans l'application de la méthode.

1° Les radiations, par exemple V et B du cadmium, ne sont pas simples en toute rigueur, la radiation principale étant, pour chacune d'elles, accompagnée de satellites [1]. Chacune donne un système d'anneaux et ces divers systèmes empiètent les uns sur les autres d'autant plus que la lame est plus épaisse. En lumière réfléchie, les franges étant estompées, il résulte de cet empiètement une diminution de netteté et en même temps, ce qui est plus grave, un déplacement en bloc, dans le même sens, de tous les maximums et minimums, comme si la longueur d'onde de la radiation éclairante venait à varier [2].

Cette difficulté n'est pas à redouter dans le cas des franges des lames mixtes, parce que leur ordre d'interférence est relativement faible. Dans le cas des anneaux, il suffit, pour la faire disparaître, d'observer en lumière transmise, les deux faces de la lame étant alors recouvertes d'une faible argenture, assez mince pour demeurer transparente [3]. Les anneaux brillants se présentant sous l'aspect de lignes déliées, les divers systèmes d'anneaux dus aux différentes composantes de la radiation éclairante

---

(1) MICHELSON, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI, annexe III, 1895. — PÉROT et FABRY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XVI, 1899, p. 115.

(2) Cet effet se manifeste nettement, pour les anneaux produits dans une lame de 1cm d'épaisseur, avec la radiation verte de l'arc au mercure.

(3) PEROT et FABRY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XII, 1897, p. 459.

se séparent au lieu d'empiéter, de sorte qu'il devient possible de faire porter la mesure exclusivement sur la radiation principale [1].

Mais alors se présente une complication. Des deux faisceaux interférents, l'un a traversé directement la lame, l'autre s'y est réfléchi deux fois intérieurement sur l'argent. Or, chacune de ces réflexions sous incidence normale est accompagnée d'un changement de phase (par rapport à la réflexion de l'air) qui modifie l'ordre d'interférence. Il importe d'en connaître la valeur. Nous nous contenterons de donner ici les conclusions des recherches que nous avons entreprises dans ce but [2].

Dans le cas de la réflexion dans le quartz sur l'argent (seule étudiée), ce changement de phase est un retard, qui, pour toutes les épaisseurs d'argenture utilisables (comprises entre $30^{\mu\mu}$ et $50^{\mu\mu}$ environ), est indépendant de cette épaisseur. Le retard de phase total, dû aux deux réflexions, estimé en période, prend les valeurs suivantes pour les trois radiations rouge, verte et bleue du cadmium : 1,26 (R), 1,28 (V), 1,30 (B). Il suffit donc, pour en tenir compte, de retrancher des excédents fractionnaires mesurés : 0,26 pour R, 0,28 pour V et 0,30 pour B.

2° La seconde difficulté se rencontre lorsque la lame étudiée possède le pouvoir rotatoire. Celui-ci n'a aucune influence sur les anneaux, le retard sur une moitié du parcours du rayon qui traverse deux fois la lame étant exactement compensé par l'avance sur l'autre moitié (on pourrait d'ailleurs prendre de la lumière naturelle). Mais il en est autrement pour les franges mixtes. La vibration qui a traversé la lame ayant en effet tourné d'un certain angle, les deux vibrations interférentes n'ont plus, en

(1) On mesure alors les diamètres des anneaux brillants. Les excédents fractionnaires ε_i se calculent par la formule donnée plus haut.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 312.

général, même direction. Les franges sont donc moins visibles que si le pouvoir rotatoire n'existait pas; elles s'effacent même complètement si la rotation produite par la lame est de la forme $k\pi + \frac{\pi}{2}$.

Cette difficulté disparaît si l'on polarise circulairement la lumière incidente, soit dans le sens du pouvoir rotatoire de la lame, soit en sens contraire. L'ordre d'interférence se trouve diminué dans le premier cas, accru dans le second, par rapport à celui que l'on observerait si le pouvoir rotatoire n'existait pas, d'une quantité connue d'avance, $a = \frac{\rho e}{\pi}$, ρ étant le pouvoir rotatoire de la substance constituant la lame ([1]). L'excédent fractionnaire cherché, ε_f, se déduit des excédents fractionnaires observés, ε_1 ou ε_2, par

$$\varepsilon_f = h_1 + a + \varepsilon_1,$$

si la vibration est de même sens que le pouvoir rotatoire, ou

$$\varepsilon_f = h_2 - a + \varepsilon_2,$$

dans le cas contraire ([2]).

([1]) Les valeurs de $\frac{a}{e} = \frac{\rho}{\pi}$ sont, pour le quartz : 0,500 pour R; 0,825 pour V; 0,935 pour B.

([2]) Comme vérification, si l'on détermine ε_1 et ε_2, on doit obtenir deux valeurs identiques pour ε_f, ce qui n'a pas lieu si l'on s'est trompé sur le sens, soit du pouvoir rotatoire de la lame, soit des vibrations circulaires. Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans le cas d'un quartz lévogyre de $1^{cm},37$ d'épaisseur :

	R.	V.	B.
ε_1	0,36	0,17	0,92
ε_2	0,72	0,44	0,53
a	0,68	1,13	1,28
$\varepsilon_f = h_1 + a + \varepsilon_1$	0,04	0,30	0,20
$\varepsilon_f = h_2 - a + \varepsilon_2$	0,04	0,31	0,25

Cet artifice serait d'un emploi peu pratique s'il nécessitait des vibrations rigoureusement circulaires. Le calcul montre qu'il n'en est rien; un mica quart d'onde pour les radiations moyennes du spectre peut être employé pour toutes les radiations visibles.

Constance de la température. — Tous les appareils de mesure, reposant sur des piliers de maçonnerie, sont installés dans une cave, la source de lumière étant placée dans une salle voisine. La lame, reposant sur du bois, est protégée par une boîte métallique à double paroi, formant chemise d'eau, enveloppée d'une couche épaisse de feutre. La boîte est percée de deux ouvertures destinées au passage de la lumière, qui demeurent fermées par des tampons d'ouate, sauf pendant la durée des expériences. Un thermomètre étalon est disposé de façon que son réservoir, contenu tout entier à l'intérieur de la boîte, soit le plus près possible de la lame. La durée d'une séance a pu être réduite à 20 minutes, temps suffisant d'ailleurs, grâce à la disposition des appareils, pour une série complète de mesures (trois observations de franges et trois d'anneaux). Pendant ce temps, quoique le thermomètre accusât régulièrement, par suite de la présence des observateurs, un accroissement de température de $0^{\circ},02$, le diamètre d'un anneau demeurait absolument invariable, bien qu'une variation de température de $0^{\circ},02$ produise un accroissement sensible de ce diamètre. On est donc en droit de considérer la lame comme ne s'échauffant pas d'une quantité appréciable pendant ce temps, et comme ayant conservé la température indiquée par le thermomètre au commencement des observations.

Source. — La source de lumière est un tube à cadmium de Michelson. Il est actionné par un transformateur qui élève la tension d'un courant alternatif fourni par une petite commutatrice, alimentée elle-même par des accu-

mulateurs [1]. La largeur de la source est réduite à 3^{mm} environ par un écran métallique, percé d'une ouverture rectangulaire et placé à l'intérieur de l'étuve, le plus près possible de la surface du tube.

Le faisceau lumineux, rendu sensiblement parallèle par une lentille collimatrice C_1, traverse un appareil dispersif spécial, servant en même temps de polariseur [2]. Cet appareil est constitué par un prisme de quartz, à arêtes parallèles à l'axe, d'angle au sommet 90°, immergé dans une cuve rectangulaire de verre, contenant un mélange d'environ $\frac{2}{3}$ de benzine et $\frac{1}{3}$ de sulfure de carbone. On règle la composition du liquide par la condition que les quatre images : vertes et bleues, ordinaires et extraordinaires, soient nettement séparées [3]. La source et la lentille sont portées par une planchette qui tourne autour d'un axe passant par le prisme qui reste fixe. Les mouvements de la planchette sont commandés de l'intérieur de la salle de mesure. L'observateur amène ainsi la source dans l'orientation convenable pour chaque radiation, sans avoir besoin de se déplacer.

Lame. — La lame est placée à plusieurs mètres de distance de la source pour assurer une plus complète séparation des faisceaux de diverses couleurs. Elle est portée par un pied à vis calantes, l'une d'elles étant tournée du côté de la source et la droite passant par les deux autres étant normale à la direction du faisceau. Elle peut ainsi basculer autour d'un axe horizontal, normal au faisceau. Son support, construit par M. Jobin (*fig.* 3), permet trois autres mouvements : vertical, horizontal normalement

---

(1) PÉROT et FABRY, *Journ. de Phys.*, 3e série, t. IX, 1900, p. 375.

(2) Les lames que nous avions à étudier étaient des lames de quartz. On pourrait, dans le cas de lames isotropes, employer un prisme de crown.

(3) Il se trouve que ce prisme est à peu près à vision directe.

au faisceau, et de rotation, lente et rapide, autour d'un axe vertical.

La disposition générale des appareils producteurs des

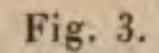


Fig. 3.



AA, crémaillère commandant le déplacement vertical;
B, vis de serrage correspondante;
CD, glissière horizontale;
E, vis commandant le déplacement horizontal;
F, vis commandant le mouvement lent de rotation;
G, vis de serrage correspondante.

franges et des anneaux ressort facilement de l'examen des figures 1 et 2.

Anneaux. — Une lentille C_2, de 40^{cm} de distance focale, est placée à poste fixe, en avant de la lame L, de façon

que son plan focal coïncide à peu près avec le milieu de l'épaisseur de celle-ci. En orientant convenablement la planchette qui porte la source, on fait tomber sur cette lentille le faisceau correspondant à une radiation déterminée; il va se concentrer à l'intérieur de la lame, où il forme une image monochromatique de la source. L'écran qui recouvre la lame permet son passage et arrête les autres images, peu intenses d'ailleurs, données par les radiations voisines qui ont pu tomber sur les bords de C_2 si le prisme ne les a pas suffisamment séparées de la radiation utilisée. L'observation des anneaux réfléchis se fait au moyen du miroir non étamé incliné à 45°, M, et de la lunette à faible grossissement, A_2. Le miroir, devant être facilement remis en place, repose par trois vis sur trou, plan et fente. En lumière transmise, il suffit de transporter lunette et miroir de l'autre côté de la lame; le miroir peut avantageusement, dans ce cas, être argenté.

Franges. — Pour observer les franges qui doivent se former dans le plan focal de l'objectif de la lunette A_1, on commence par enlever le miroir M. On réalise le faisceau de lumière parallèle, monochromatique, qui doit éclairer la lame, en disposant avant la lentille C_2 une sorte de collimateur renversé, C_3F, constitué par une fente étroite, F, qui vient se placer dans le plan focal de C_2, et est éclairée par une lentille C_3. Cette dernière, quand tout est convenablement réglé, doit, sans que l'on ait à toucher à la source, en donner sur la fente une image monochromatique de même nature que celle qui illuminait la lame pour la production des anneaux. Cette condition, particulièrement délicate à réaliser, l'est une fois pour toutes. A cet effet, la lentille C_3 et la fente F sont invariablement liées l'une à l'autre, et leur ensemble repose par trois pointes sur trou, plan et fente, portés par un support fixe.

Les deux lunettes d'observation ne se gênant nullement l'une l'autre, le passage des franges aux anneaux ou l'inverse peut se faire avec une extrême rapidité. Il n'y a chaque fois qu'une pièce à enlever et une autre à mettre en place, dans une position bien définie. Cette opération peut se faire en une vingtaine de secondes.

Réglage. — Le réglage, qui consiste essentiellement en un alignement exact d'une série de pièces, est délicat. Il n'est pas inutile d'indiquer la marche que nous avons adoptée.

1° L'appareil étant réduit au tube de Michelson et à la lunette A_1, on modifie le tirage de celle-ci pour avoir une image nette de la source, et on l'oriente de manière à centrer cette image.

2° Rétablissant le tirage à l'infini de la lunette, on introduit la lentille collimatrice voisine de la source, C_1. On en rectifie la position et la distance de manière à obtenir une image nette et centrée de la source dans la lunette.

3° On met en place la lentille de concentration C_2, en la centrant sur le faisceau lumineux.

4° Après introduction du miroir M [1], on règle la lame, d'abord en position (supprimant un instant l'oculaire de la lunette, son objectif joue le rôle de loupe et permet de voir distinctement l'ouverture de l'écran qui recouvre la lame et l'image de la source); puis en direction, normalement à l'axe optique de la lunette (par autocollimation).

5° Le miroir enlevé, on introduit le collimateur renversé que l'on règle, par tâtonnements successifs, en distance, de telle sorte que l'image de la fente dans la lunette

[1] Il est nécessaire d'introduire le miroir pour effectuer ce réglage, à cause du rejet latéral que subit la lumière en le traversant sous incidence oblique.

réglée pour l'infini soit parfaitement au point; transversalement, de telle sorte que l'image de la source donnée par C_3 se projette sur la fente et que l'image de celle-ci dans la lunette soit centrée dans le champ.

6° Le miroir étant remis en place, on règle la position de la lunette A_2.

7° On installe le prisme polarisant.

Il ne reste plus qu'à faire tourner la source pour utiliser telle radiation choisie. Lorsqu'on change la lame étudiée, il n'y a qu'à régler cette dernière, sans toucher à l'appareil proprement dit.

MESURES D'ÉPAISSEURS ET D'INDICES.

Avant d'aborder les recherches en vue desquelles la méthode de mesure que nous venons de décrire a été imaginée, nous l'avons soumise à une série d'essais préliminaires ayant pour but de nous renseigner sur le degré d'exactitude qu'elle permettait d'atteindre, ainsi que sur les difficultés que l'on pouvait rencontrer dans son emploi. Dans le cours de ces essais préliminaires, nous avons obtenu accessoirement plusieurs résultats intéressants que nous signalerons, quelque incomplète qu'en soit actuellement l'étude.

Épaisseurs. — Quoique, par suite même de leur mode de calcul, les parties fractionnaires des anneaux dans l'air soient entachées d'une incertitude triple de celle que comportent les parties fractionnaires, directement mesurées, soit des franges, soit des anneaux dans la lame, mais grâce à l'exactitude des données numériques utilisées, nous avons pu aborder sans difficulté la mesure de lames de $3^{cm},63$ d'épaisseur. On peut en juger par l'exemple suivant :

Mesure de la distance des bases d'un prisme de quartz, PJ (*arêtes parallèles à l'axe*). *Épaisseur approchée* (*sphéromètre*) : $e = 3^{cm},6214$. *Parties fractionnaires observées :*

($t = 19°,53$; pression normale).

	R.	V.	B.
Franges des lames mixtes....	0,69	0,89	0,57
Anneaux dans la lame.......	0,24	0,21	0,44
Anneaux dans l'air..........	0,86	0,43	0,30

Anneaux dans l'air; calcul des parties entières (*extrait*).

R.	V.	B.
112489,86	142408,17	150890,90
112490,86*	142409,43*	150892,24*
112491,86	142410,70	150893,57

De l'examen de ce Tableau résultent, sans ambiguïté, les valeurs suivantes des ordres d'interférence cherchés :

R... 112490,86 V... 142409,43 B... 150892,30

d'où les trois valeurs de l'épaisseur à la température 19°,53 :

$3^{cm},6213^{\mu}.62$, $3^{cm},6213^{\mu}.62$, $3^{cm},6213^{\mu}.63$.

Il semble résulter de la concordance de ces nombres, concordance qui a été du même ordre dans toutes nos expériences, qu'il nous est possible de mesurer une épaisseur à environ $\frac{1}{100}$ de micron près.

Application aux dilatations. — De plusieurs séries d'expériences ainsi conduites à différentes températures, sur un autre prisme, PW, d'arêtes parallèles à l'axe, nous extrayons les nombres suivants :

t.	e.
°	cm μ
13,02	3,6340.97
14,49	3,6341.37
16,58	3,6341.93
19,26	3,6342.67

En étendant de pareilles mesures à un plus grand intervalle de température, on a un excellent procédé d'étude des dilatations ([1]). Il présente l'avantage de ne pas faire intervenir une autre dilatation, celle d'un support par exemple, comme dans la méthode de Fizeau. La seule condition est que la lame transparente possède des faces planes et parallèles sur une faible étendue, quelques millimètres carrés. Notre méthode se suffit donc à elle-même et pourra, dans nos recherches définitives, nous fournir tous les renseignements nécessaires, relatifs à la dilatation de chacun des échantillons étudiés.

Les nombres cités plus haut donnent pour le coefficient moyen de dilatation du quartz, dans le sens de l'axe, entre 13° et 19°, le nombre $747 . 10^{-8}$, dont la différence avec celui qui a été donné par M. Benoît ([2]) ($739 . 10^{-8}$ pour le même intervalle de température) est de l'ordre des erreurs possibles, avec un écart des températures extrêmes aussi restreint. Cette détermination sortant d'ailleurs du cadre de nos recherches, nous ne l'avons pas étendue davantage.

Indices. — L'épaisseur étant connue, l'indice, pour chacune des radiations utilisées, se calcule par l'équation

$$N = \frac{\Lambda p_l}{2e}.$$

Il reste à déterminer la partie entière de p_l. Nous trouvons commode de passer par l'intermédiaire de la partie entière de $p_f = \frac{(N - \nu)e}{\Lambda}$. Le calcul ainsi conduit est plus simple, parce qu'il porte sur des nombres environ six fois

---

([1]) Toutes les températures citées dans ce Mémoire sont exprimées dans l'échelle du thermomètre en verre dur.

([2]) *Travaux et Mémoires du Bureau international*, t. VI, 1888, p. 190. — *Journ. de Phys.*, 2e série, t. VIII, 1889, p. 451.

plus faibles; p_f une fois obtenu, comme on connaît p_a, on obtient p_l sans incertitude. Toute la difficulté se reporte donc sur le calcul de p_f.

Les données que l'on utilise à cet effet sont : l'épaisseur de la lame, déterminée à $0^\mu,01$ près, et des valeurs approchées des indices, résultant de mesures préliminaires. Ce sont ces valeurs approchées que la méthode interférentielle est destinée à améliorer.

Les calculs se trouvent considérablement simplifiés par suite de l'approximation avec laquelle nous connaissons l'épaisseur. L'incertitude Δp_f qui correspond à une erreur $\pm 0^\mu,01$ sur l'épaisseur est, en effet (pour le quartz et la radiation V), de $\pm 0,01$ seulement. Elle est assez petite par rapport à l'unité pour ne pas intervenir dans le calcul des parties entières des ordres d'interférence.

De cette simplification résulte une forme spéciale du calcul.

Nous devons, tout d'abord, chercher à déterminer directement p_f pour chacune des radiations utilisées : remplaçant, dans $p_f = \frac{(N - \nu) e}{\Lambda}$, e, ν, Λ, par leurs valeurs connues, N par sa valeur approchée, nous obtenons des valeurs approchées des trois ordres d'interférence, et, par suite, de leurs parties entières.

Il peut se faire que ce calcul soit suffisant. On le reconnaît à ce que les parties fractionnaires des ordres d'interférence ainsi calculés sont voisines des excédents fractionnaires observés. S'il en est autrement, on est tenté de chercher à lever l'indétermination par l'emploi de la méthode des excédents fractionnaires.

En fait, et selon l'origine des données numériques employées, la méthode des excédents fractionnaires permet, ou non, de lever l'indétermination. Deux cas, bien distincts, peuvent en effet se présenter.

Premier cas. — Les indices utilisés proviennent de mesures effectuées par la méthode du prisme ou au moyen d'un réfractomètre à réflexion totale. Les erreurs que comportent les valeurs des indices sont, en général, des erreurs accidentelles ([1]); on peut en apprécier l'ordre de grandeur, mais le signe de chacune d'elles est indéterminé; il peut être positif pour l'une, négatif pour l'autre.

Appliquons tout d'abord le calcul direct : ε désignant l'excédent fractionnaire observé et x l'entier cherché, nous devons avoir

$$x + \varepsilon = \frac{N - v}{\Lambda} e.$$

Si cette équation donne, pour x, une valeur entière $\pm 0,50$, ce qui correspond à une erreur sur l'indice

$$\Delta N = \pm 0,50 \frac{\Lambda}{e},$$

l'incertitude est complète. On doit donc considérer

$$\Delta N = \pm 0,25 \frac{\Lambda}{e} \qquad \text{ou} \qquad e = \pm 0,25 \frac{\Lambda}{\Delta N}$$

comme une limite qu'il est prudent de ne pas dépasser si l'on veut pouvoir se fier aux résultats du calcul direct.

L'erreur tolérable sur l'indice croissant avec la longueur d'onde, la condition la plus favorable correspond à la radiation rouge du cadmium, pour laquelle on trouve

$$\Delta N < \frac{1,6 \times 10^{-5}}{e}$$

ou

$$e < \frac{1,6 \times 10^{-5}}{\Delta}.$$

([1]) Au moins tant que les erreurs de pointé et de lecture sont supérieures aux erreurs systématiques pouvant provenir d'une imperfection de réglage.

Il suffit d'ailleurs de considérer le cas le plus favorable, car si la certitude est acquise pour l'une des radiations, elle l'est, par cela même, pour toutes les autres.

Proposons-nous, d'autre part, d'appliquer la méthode des excédents fractionnaires à deux radiations Λ_1 et Λ_2. Soient $p_1 = x_1 + \varepsilon_1$ la valeur exacte de l'ordre d'interférence pour Λ_1 et $r = \frac{(N_2 - \nu_2)\Lambda_1}{(N_1 - \nu_1)\Lambda_2}$, le rapport des ordres d'interférence des franges pour ces deux radiations. Nous reconnaîtrons que la valeur admise pour x_1 est correcte, que nous ne nous sommes pas trompés d'une unité en plus ou moins, à ce fait que la partie fractionnaire du produit $p_1 r$ est identique à la partie fractionnaire mesurée, ε_2, de l'ordre d'interférence pour la radiation Λ_2.

Or la partie fractionnaire de ce produit $p_1 r$ croît de $r - 1$ si p_1 ou x_1 croît d'une unité. Ce même produit comporte, d'autre part, une incertitude $\pm p_1 \Delta r$. Pour que le résultat du calcul présente le même degré de certitude que précédemment, il faut que l'on ait

$$p_1 \Delta r < 0,25 (r - 1).$$

Or,

$$\Delta r = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \frac{(N_1 - \nu_1)\Delta N_2 - (N_2 - \nu_2)\Delta N_1}{(N_1 - \nu_1)^2}.$$

Nous admettrons que les valeurs absolues des erreurs sur les indices sont de même ordre de grandeur $\pm \Delta N$; comme elles peuvent être de signe contraire et que le rapport $\frac{N_2 - \nu_2}{N_1 - \nu_1}$ est très voisin de l'unité, nous pouvons écrire

$$\Delta r = 2 \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \frac{\Delta N}{N_1 - \nu_1}.$$

La condition ci-dessus devient alors

$$2 p_1 \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \frac{\Delta N}{N_1 - \nu_1} < 0,25 (r - 1).$$

Mais on a

$$p_1 \frac{\Lambda_1}{N_1 - \nu_1} = e;$$

on peut de plus prendre pour valeur approchée de r,

$$r = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}.$$

On doit donc avoir finalement

$$\Delta N < 0,25 \frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{2e}.$$

Sous cette dernière forme, on voit que l'erreur tolérable sur l'indice est d'autant plus grande que les deux radiations Λ_1 et Λ_2 sont moins voisines. Nous nous plaçons donc dans les conditions les plus favorables en supposant que ces radiations sont R et B. On trouve alors

$$\Delta N < \frac{0,2}{e} 10^{-5}.$$

ou

$$e < \frac{0,2}{\Delta N} 10^{-5},$$

La méthode des excédents fractionnaires, nécessitant, pour une épaisseur déterminée, des données numériques huit fois plus précises que le calcul direct, doit donc être abandonnée.

La discussion précédente fournit d'utiles renseignements sur l'épaisseur de la lame qu'on peut employer dans chaque cas, ainsi que sur l'avantage qu'on retire des mesures interférentielles au point de vue de la précision avec laquelle les indices sont déterminés.

La réponse sur le premier point est immédiate; l'épaisseur limite est donnée par

$$e = 0,25 \frac{\Lambda}{\Delta N}.$$

Si les données primitives résultent de mesures effectuées par la méthode du prisme, avec un goniomètre donnant directement les 10″, on peut admettre $\Delta N = \pm 10^{-5}$; l'épaisseur de la lame ne doit pas dépasser $1^{cm},25$. Si l'on a employé un réfractomètre à réflexion totale, la précision des données est environ dix fois moindre; l'épaisseur limite de la lame est dix fois moindre aussi.

Quant à l'accroissement de la précision avec laquelle sont obtenus les indices, il est considérable. L'indice étant donné par

$$N = \frac{\Lambda}{2e} p_l,$$

comporte une incertitude

$$\Delta N = \frac{e\,\Delta p_l - p_l\,\Delta e}{2e^2}\Lambda.$$

Effectuons le calcul complet, car ici Δe intervient. On a

$$\Delta e = \pm 10^{-6}\,\text{cm};$$

quant à Δp_l, on peut l'estimer à environ $\pm 0,02$. On a donc, pour une lame de quartz de $1^{cm},25$ ($p = 76250$ environ),

$$\Delta N = \pm 2 \times 10^{-6}.$$

La précision a donc été accrue dans le rapport de 1 à 5.

Les résultats ainsi obtenus avec une première lame par la méthode interférentielle peuvent servir à leur tour de point de départ pour des mesures effectuées sur une lame plus épaisse, de même nature; la précision en sera accrue, car elle est proportionnelle à l'épaisseur. Mais alors, on se trouve dans un cas bien différent du précédent, et il sera toujours prudent, sinon nécessaire, d'appliquer, non plus le calcul direct, mais la méthode des excédents fractionnaires.

Deuxième cas. — C'est que les erreurs accidentelles que comportent les indices mesurés par la méthode interférentielle sont tellement réduites, même avec une lame de 1^{cm} d'épaisseur, qu'elles peuvent devenir négligeables par rapport aux variations possibles d'indice d'un échantillon à l'autre d'une même substance. Or, ces variations, qu'elles proviennent d'une différence de constitution physique, de composition chimique ou même de la température, si l'on ne connaît pas avec une exactitude suffisante son influence sur les indices, doivent être considérées, conformément à la loi de Gladstone, comme altérant à la fois tous les indices, dans le même sens, et de quantités de même ordre.

Il est bien certain que, dans ces conditions, le calcul direct risquerait de donner des résultats inexacts. Si nous imaginons, par exemple, que ces variations d'indice puissent affecter la cinquième décimale, nous ne saurions l'appliquer avec certitude à des lames d'épaisseur supérieure à $1^{cm},25$.

Au contraire, le rapport des ordres d'interférence pour deux radiations, $\frac{N_2 - \nu_2}{N_1 - \nu_1} \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$, reste sensiblement inaltéré parce que le numérateur et le dénominateur du premier facteur, qui est voisin de l'unité, varient dans le même sens de quantités presque égales, les ΔN étant de même signe. La méthode des excédents fractionnaires pourra donc conduire à des résultats exacts, en prenant comme valeurs des rapports celles qui résultent de l'étude d'une autre lame de même nature.

Nous trouvons, dans les résultats suivants de nos mesures, une complète vérification de cette étude théorique :

Lame de quartz, J 10, *parallèle à l'axe; rayon ordinaire; indices connus pour* R *et* B, *à une unité près du cinquième ordre, pour* V *à quelques unités près du sixième* [1]; $t = 14°$; *pression normale* ∴ $e_{14} = 1^{cm},0267^{\mu},23$; *calcul des ordres d'interférence des franges.*

Appliquons d'abord le calcul direct. On obtient :

	R.	V.	B.
Observé..........	$x + 0,65$	$y + 0,64$	$z + 0,32$
Calcul direct......	8647,85	11067,67	11767,40

On déduit de là, avec une entière certitude (l'épaisseur de la lame étant notablement inférieure à la limite) :

$$x = 8647, \quad y = 11067, \quad z = 11767.$$

En appliquant la méthode des excédents fractionnaires, on trouve

	R.	V.	B.
Observé..........	$x + 0,65$	$y + 0,64$	$z + 0,32$
Calculé...........	8646,65	11066,13	11765,77
»	8647,65	11067,41	11767,13
»	8648,65	11068,69	11768,49

A ne considérer que les nombres inscrits dans ce second Tableau, on eût été certainement conduit à admettre comme exactes les parties entières de la dernière ligne; elles se seraient trouvées toutes erronées d'une unité.

De cette étude d'une première lame résultent les valeurs suivantes des indices à 14° :

R.	V.	B.
1,542712	1,548663	1,550556

---

(1) *Journ. de Phys.*, 2e série, t. VI, 1887, p. 190; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XI, 1897, p. 102.

et les valeurs suivantes des rapports des ordres d'interférence des franges

$$\frac{V}{R} = 1,279844, \qquad \frac{B}{R} = 1,360754 \quad (^1).$$

Appliquons ces données à l'étude d'une lame plus épaisse, tirée du même bloc de quartz.

Prisme PJ, *arêtes parallèles à l'axe (corrections faites pour le pouvoir rotatoire)*; $t = 19°,53$; *pression normale*; $e_{19,53} = 3^{cm},621^{\mu},62$.

Méthode des excédents fractionnaires (franges).

	R.	V.	B.
Observé.........	$x + 0,69$	$y + 0,89$	$z + 0,57$
Calculé..........	30498,69	39033,56	41501,22
»	30499,69*	39034,84*	41502,58*
»	30500,69	39036,12	41503,94

Il n'y a aucun doute sur les véritables valeurs des parties entières (²).

Il en résulte les valeurs suivantes des indices et des

(¹) Les valeurs primitivement admises étaient pour les indices

$$(R) = 1,542726, \qquad (V) = 1,548665, \qquad (B) = 1,550559,$$

et pour les rapports

$$\frac{V}{R} = 1,279817, \quad \frac{B}{R} = 1,360731.$$

(²) En prenant, pour effectuer ce calcul, les résultats qu'aurait donnés pour la lame précédente la méthode des excédents fractionnaires, on trouve, dans ce même Tableau, des nombres absolument incohérents. C'est un précieux contrôle de l'exactitude du procédé de calcul adopté dans le premier cas.

rapports des ordres d'interférence des franges à 19°,53 :

Indices........	1,5426806	1,5486317	1,5505222
Rapports	1	1,2798457	1,3607539

Il se trouve que, pour PJ, le calcul direct conduit aux mêmes résultats (cela tient à ce que ce prisme a été tiré du même bloc de quartz que la première lame); mais il n'en est plus ainsi pour une autre lame épaisse de quartz, de provenance différente.

Prisme PW, *arêtes parallèles à l'axe (corrections faites pour le pouvoir rotatoire;* $t = 19°,26$; *pression normale;* $e_{19,26} = 3^{cm},6342^{\mu},67$. *On utilise les données fournies par le prisme* PJ.

Calcul direct.

	R.	V.	B.
Observé	$x + 0,81$	$y + 0,49$	$z + 0,98$
Calculé	30608,45	39174,09	41650,55

L'incertitude est, on le voit, complète.

Méthode des excédents fractionnaires.

	R.	V.	B.
Observé	$x + 0,81$	$y + 0,49$	$z + 0,98$
Calculé	30607,81	39173,27	41649,69
»	30608,81*	39174,55*	41651,06*
»	30609,81	39175,83	41652,42

La conclusion à tirer de ces nombres est d'une parfaite netteté.

Influence de la température sur les indices. — Les quelques expériences entreprises dans ce but sont toutes relatives au prisme PW. L'intervalle de température auquel elles se rapportent est un peu restreint, mais suffisant pour les applications que nous avions en vue. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant

(indices ordinaires absolus) :

t.	N(R).	$o-c$.	N(V).	$o-c$.	N(B).	$o-c$.
13°,34....	1,5427247	0	1,5486739	0	1,5505635	−2
14,49....	1,5427181	+4	1,5486674	+3	1,5505569	−2
16,58....	1,5427047	−3	1,5486545	−3	1,5505458	+6
19,26....	1,5426883	−3	1,5486389	−1	1,5505296	−3

Dans ce Tableau, et sous la rubrique $o-c$, sont inscrites les différences, en unités du septième ordre décimal entre les indices observés et ceux calculés par les formules linéaires suivantes :

(R) $N = 1,5427146 - 10^{-7} \times 61(t^{\circ} - 15^{\circ})$,

(V) $N = 1,5486641 - 10^{-7} \times 59(t^{\circ} - 15^{\circ})$,

(B) $N = 1,5505542 - 10^{-7} \times 57(t^{\circ} - 15^{\circ})$.

Les écarts entre le calcul et l'observation sont de l'ordre des erreurs possibles qui, calculées comme plus haut, peuvent atteindre 6 unités du septième ordre sur une mesure isolée. Quant aux nombres donnés pour les indices à 15°, ils doivent être considérés comme exacts à 2 unités près du septième ordre.

Comparaison des indices de divers quartz. — L'impossibilité, constatée plus haut, d'appliquer le calcul direct à PW en partant des données de PJ, suffit pour établir que ces deux échantillons de quartz, également limpides, mais de provenances différentes, n'ont pas les mêmes indices.

Il nous a paru intéressant d'étendre cette étude comparative au cas de divers échantillons extraits du même bloc de quartz, celui dont a été tiré le prisme PJ. Ce bloc, examiné au Norremberg, en lumière parallèle, dans la direction de l'axe, n'a paru présenter aucune anomalie optique dans la région utilisée. Les lames, le prisme, ainsi qu'un cube de 5^{cm} de côté, destiné à nos recherches sur

le kilogramme, qui y ont été taillés, ont tous été soigneusement repérés les uns par rapport aux autres.

Le Tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus. On a pris comme terme de comparaison le prisme PW. En d'autres termes, les nombres inscrits sont les différences entre les indices observés et ceux calculés, à la même température, pour PW, exprimées en unités du septième ordre décimal. Quant aux erreurs possibles, données à titre de renseignement, elles ont été calculées, comme plus haut, en supposant une incertitude de ±0,02 sur l'ordre d'interférence des anneaux dans la lame, et de ± $0^{\mu},01$ sur l'épaisseur.

Lame.	R.	V.	B.	Moy.	Erreur possible d'une mesure isolée.
J 10 (1).......	−89	−74	−42	−68	±20
J 20	−46	−51	−38	−45	±10
J 20 (2).......	− 5	−15	− 6	− 9	±10
PJ (13°,30)....	−70	−67	−68	−68	± 6
PJ (19°,53)....	−63	−56	−63	−61	± 6 (3)

De l'examen de ces nombres découlent les conclusions suivantes :

1° Sur quatre régions étudiées d'un même bloc de quartz, trois peuvent être considérées, dans les limites des erreurs possibles, comme possédant des indices identiques. Le quatrième possède des indices nettement supérieurs à ceux des trois autres, la différence atteignant six unités du sixième ordre. Ainsi se manifestent des

(1) Pour ces trois lames, le nombre inscrit à côté de J indique l'épaisseur en millimètres.

(2) Autre région de la même lame, distante de 5^{cm} de la première.

(3) Un autre échantillon de quartz qui nous avait servi dans nos premiers essais (*Comptes rendus,* t. CXXXV, 1902, p. 283), présente des différences d'environ 60 unités du septième ordre avec PW.

anomalies dans un milieu parfaitement homogène en apparence.

2° Des quartz de provenance différente peuvent présenter des indices différents. Ces variations d'indice ont atteint, dans nos mesures, environ sept unités du sixième ordre [1].

3° Par contre, les variations des rapports des ordres d'interférence des franges, d'un échantillon à l'autre, sont entièrement négligeables; elles restent constamment inférieures aux erreurs possibles. Les valeurs de ces rapports sont les suivantes :

$$\frac{V}{R} = 1,2798415 + 4,8 \times 10^{-7}(t-15),$$
$$\frac{B}{R} = 1,3607485 + 6,7 \times 10^{-7}(t-15).$$

Comme on pouvait le prévoir, elles sont très peu affectées par les variations de température. Ces dernières données nous seront précieuses dans la suite de nos recherches.

Comparaison des résultats des mesures interférentielle et goniométrique d'indices. — Il était intéressant de comparer les résultats de notre méthode de mesure des indices avec ceux de la méthode du prisme. Précisément, le prisme PW avait servi antérieurement à de nombreuses mesures goniométriques d'une très grande précision apparente effectuées au moyen du grand goniomètre de Brunner de la Faculté des Sciences de Marseille.

Le Tableau suivant donne les différences entre les indices trouvés pour ce même prisme par la méthode interférentielle, N_i, et par le goniomètre, N_g, en unités du septième ordre (radiation V).

[1] Ces résultats ne sont point en contradiction avec ceux de M. Dufet (*Bull. de la Soc. de Minér.*, t. XIII, 1890, p. 271), dont les mesures d'indices n'ont été faites qu'à une unité près du cinquième ordre.

t.	$N_i - N_g$.
13°,34	+72
14,49	+70
16,58	+59
19,26	+56

Un pareil écart doit être attribué à l'insuffisance du mode de réglage alors employé pour les tirages de la lunette et du collimateur ([1]).

Nous pouvions prévoir son signe et son ordre de grandeur par la comparaison entre les mesures du cube de 4^{cm} (de même nature que le prisme PW) effectuées par la méthode des franges mixtes utilisant les indices goniométriques et celles effectuées par une méthode interférentielle indépendante de l'indice ([2]).

Quelques mesures faites au goniomètre, en suivant le réglage précis indiqué en note, mais non poursuivies, conduisent aux mêmes conclusions.

([1]) On réglait le tirage de la lunette par autocollimation. L'un de nous a eu déjà l'occasion d'indiquer une méthode de réglage bien plus sûre (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 1319). Après avoir établi une relation entre les tirages correspondants de la lunette et du collimateur, on fixe sur la plate-forme un prisme bien taillé à arêtes normales au plan du limbe. Pour un tirage donné de la lunette, le collimateur étant au tirage correspondant, on mesure chacun des trois angles du prisme par réflexion simultanée sur les deux faces adjacentes. La somme des angles ainsi mesurés est, en général, trouvée différente de 180°. Cette différence étant une fonction à peu près linéaire de l'erreur de tirage, il est facile de déduire d'un système de deux ou trois déterminations analogues le tirage exact qui correspond à la valeur 180° de cette somme.

([2]) FABRY, MACÉ DE LÉPINAY, PEROT, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 1317.

RECHERCHES SUR L'AMIDON;

Par M. L. MAQUENNE.

Malgré le nombre considérable de travaux qui touchent à cette substance, l'histoire de l'amidon présente encore de nombreuses et importantes lacunes. On ignore sa véritable formule, on discute toujours sur sa grandeur moléculaire, enfin on ne sait presque rien de ses propriétés chimiques, en particulier des changements qu'il subit quand on le soumet à l'action de l'eau bouillante, c'est-à-dire lorsqu'on le convertit en empois, et qu'ensuite on l'abandonne à lui-même.

C'est cette dernière question qui doit surtout nous occuper ici.

HISTORIQUE.

De Saussure parait être le premier qui ait entrevu dans l'amidon l'existence simultanée d'un corps soluble et d'un corps insoluble; malheureusement, l'antisepsie était à cette époque chose inconnue et, dans la plupart de ses expériences, qui souvent ont duré plusieurs mois, on voit intervenir des fermentations multiples qui empêchent d'en tirer aucune conclusion précise (1).

La première notion nette d'une structure complexe de l'amidon remonte à Raspail qui, en 1825, considère le grain de fécule naturel comme formé d'une masse gommeuse, entourée d'un tégument inattaquable par l'eau et les acides, à froid (2).

Caventou pense, au contraire, que le grain d'amidon

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XI, p. 385.
(2) *Ann. des Sciences nat.*, 1825.

est homogène, et il en donne comme preuve que l'iode le colore en bleu dans toutes ses parties ([1]).

Guibourt, moins exclusif, admet dans l'amidon la présence de deux matières distinctes, mais il croit qu'elles diffèrent plus par leur forme que par leur nature chimique ([2]).

Guérin-Varry vient alors démontrer l'exactitude des idées de Raspail et, avec Chevreul, donne le nom d'*amidine* à la partie soluble du grain d'amidon et celui d'*amidin* à sa partie insoluble, qu'il sépare de la première par la seule action de l'eau; il appelle, en outre, *amidin soluble* le corps qui se précipite lorsqu'on concentre une solution aqueuse d'amidine.

Le même auteur trouve dans la fécule environ 97 pour 100 d'amidine et, par conséquent, 3 pour 100 d'amidin; il reconnaît que celui-ci perd au contact des solutions de diastase la propriété de bleuir par l'iode et qu'il la reprend quand on le traite successivement par la potasse et l'acide acétique. Enfin, Guérin-Varry constate, sans rechercher d'ailleurs la cause de cette transformation, que l'empois de fécule se charge de grumeaux et devient opaque quand on le conserve pendant plusieurs jours ([3]).

A la même époqne, Payen et Persoz, qui venaient de publier leurs premières recherches sur la diastase, font des observations semblables aux précédentes, seulement ils changent, sans qu'on en puisse saisir la raison, le nom d'*amidine* en celui d'*amidone* et appellent *téguments* le résidu, non colorable par l'iode, que l'on obtient quand on saccharifie l'empois de fécule par le malt à 70°-75°; ils en évaluent la proportion à $\frac{3}{1000}$ environ du poids de la

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXXI, p. 337.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XL, 1829.
([3]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVI, 1834, p. 225.

l'amidon cru et l'empois. Nous avons limité nos recherches à la fécule de pommes de terre, parce qu'elle est plus pure que les autres variétés d'amidon et qu'il est aussi plus facile de se la procurer avec certitude d'origine.

RÉTROGRADATION DE L'EMPOIS.

La préparation d'un empois parfaitement homogène est une opération assez délicate. Le plus souvent on se contente d'agiter le mélange d'eau et de fécule à l'intérieur d'une fiole que l'on maintient plongée dans un bain-marie; d'autres fois on verse, peu à peu et en agitant, une bouillie épaisse de fécule dans un vase rempli d'eau bouillante, mais dans l'un et l'autre cas il est difficile d'éviter la formation de grumeaux, plus ou moins compacts, qui peuvent gêner ultérieurement la saccharification.

En outre, la température n'étant jamais uniforme dans la masse, deux échantillons différents d'empois préparés ainsi peuvent n'être pas identiques; enfin le liquide reste trouble et peut retenir encore des germes organisés, dont le développement ne manque pas d'être rapide dans un pareil milieu.

Pour éviter ces inconvénients nous nous sommes astreint à n'employer jamais, sauf le cas de nécessité absolue, que des empois préparés en autoclave à 110° ou 120° : la liquéfaction est ainsi complète, ce qui assure de la parfaite homogénéité du mélange, même pour des empois relativement concentrés, renfermant par exemple 5g à 6g de fécule pour 100 d'eau. Un quart d'heure de chauffe suffit pour atteindre ce résultat; il est alors bien probable que la molécule d'amidon n'est pas modifiée chimiquement. Du reste, pour éviter toute altération préalable du produit, nous avons employé toujours de la fécule ordinaire, non desséchée, renfermant de 16 à 18 pour 100 d'eau hygrométrique.

Les empois ainsi préparés n'agissent aucunement sur la liqueur de Fehling et se conservent, en tubes scellés ou sous tampons d'ouate, sans qu'il s'y produise jamais la moindre fermentation.

Tous nos essais ont porté sur un même échantillon de fécule commerciale, dont on possédait au début une provision de plusieurs kilogrammes, enfin les saccharifications ont été faites avec un même malt, très actif, de façon que les résultats des différentes séries d'expériences fussent aussi comparables que possible.

On n'a jamais fait usage que d'infusions préparées le jour même de leur emploi. Comme antiseptique, dans les expériences dont la durée devait dépasser 2 heures, on s'est servi de toluène à la dose de 4 à 5 gouttes pour 40^{cm^3} d'empois.

Lorsqu'on refroidit sous un filet d'eau les fioles qui sortent de l'autoclave, de manière à abaisser brusquement leur température jusque vers 30°, et qu'on ajoute aussitôt l'extrait de malt, en excès, on constate que les liqueurs restent limpides, même après qu'elles ne réagissent plus avec l'iode; la saccharification est complète : il s'est formé un mélange de maltose et de dextrines, sans trace appréciable de résidu insoluble.

Dans ce cas la quantité d'extrait sec que l'on obtient en évaporant la liqueur claire à l'étuve, déduction faite de la matière soluble apportée par le malt, dépasse sensiblement celle de la fécule, supposée sèche, qui a servi à préparer l'empois; la différence mesure la quantité d'eau, 10,5 pour 100 environ de son poids sec, que l'amidon a dû fixer pour se convertir en maltose.

On n'observe, dans ces conditions, rien qui rappelle l'amylocellulose de Brown et Héron; cette substance n'existe pas ou ne se trouve qu'à l'état de traces indosables dans l'empois fraîchement préparé.

Si, au contraire, on saccharifie par le malt un empois

qui s'est refroidi lentement ou que l'on a conservé pendant quelques heures à basse température, on obtient invariablement un liquide trouble, tenant en suspension une matière amorphe, non colorable par l'iode et par conséquent différente de l'amidon ordinaire.

Cette matière, facile à isoler par simple filtration et lavages, se distingue en outre de l'amidon proprement dit par la résistance qu'elle oppose à l'action hydratante des acides; alors que la fécule se dissout en quelques minutes dans l'acide sulfurique au dixième bouillant, elle exige pour se saccharifier au contact du même réactif au moins 2 heures de chauffe sur le bain-marie; le liquide brunâtre qui se forme laisse d'ailleurs cristalliser du glucose quand on le sature par la craie et qu'on l'évapore, comme celui qui provient de l'hydrolyse acide de l'empois.

En revanche, ce corps se dissout avec la plus grande facilité dans les alcalis, même à froid, ce qui porte à croire qu'il renferme quelque fonction acide ou tout au moins lactonique. La liqueur saturée par l'acide chlorhydrique est alors capable de se colorer à nouveau par l'iode en bleu pur. Cette propriété permet de le reconnaître partout où il se trouve et nous l'avons mise à profit, MM. Fernbach, Wolff et moi, pour comparer la coagulation diastasique de l'empois à son altération spontanée [1].

J'ajouterai, ainsi que je l'ai expressément reconnu sur un échantillon lavé avec soin, que cette substance redevient, sous l'action de la potasse, dédoublable par l'amylase en dextrine et maltose; elle reprend donc ainsi sa forme initiale d'amidon, ou une forme voisine.

Tous les caractères que nous venons de lui reconnaître répondent à ceux que Guérin-Varry, ainsi que Brown et Héron, assignent à leur amidin ou amylocellulose; nous sommes donc en droit de dire que l'amylocellulose, que

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 49.

jusqu'à présent on supposait n'exister que dans l'amidon cru, prend naissance spontanément au sein de l'empois, sous la seule influence du temps et des matières étrangères, minérales ou organiques, qui s'y trouvent mélangées.

L'amylocellulose existant dans le grain de fécule alors qu'elle est absente de l'empois frais, son apparition dans l'empois vieilli témoigne, de la part du produit d'abord entièrement saccharifiable par le malt, d'un retour en arrière vers sa forme primitive où il ne l'était qu'en partie; c'est pourquoi j'ai donné à ce phénomène, non encore signalé, le nom caractéristique de *rétrogradation*.

C'est à la rétrogradation de l'empois qu'il faut attribuer le changement d'aspect qu'il manifeste quand on le conserve aseptiquement; c'est également une rétrogradation, quasi instantanée cette fois, qui se produit quand on le traite par l'amylocoagulase de MM. Wolff et Fernbach ([1]).

Il était à prévoir qu'une pareille transformation, toute semblable à celle qui s'accomplit au cours de la coagulation des colloïdes, devait être comme elle sous la dépendance d'une foule de variables, telles que le temps, la température, la composition du milieu, etc. Dans ce qui suit nous allons essayer de définir aussi exactement que possible le rôle qui appartient aux principales d'entre elles.

Pour connaître l'état dans lequel se trouve un empois en voie de rétrogradation il suffit de le saccharifier par le malt et de déterminer le poids de l'amylocellulose ou, ce qui revient au même, de la matière soluble qui s'est formée; mais il ne faut pas perdre de vue que l'amylocellulose étant elle-même une substance complexe, partiellement saccharifiable à haute température, les résultats peuvent varier avec les conditions dans lesquelles on fait agir l'amylase. Les expériences que nous allons décrire

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 718.

ne sont donc valables que dans les circonstances mêmes où elles ont été effectuées.

Influence du temps. — *Expérience I.* — Empois simplement préparé à 100°, sans surchauffe en autoclave, avec 2g de fécule ordinaire (à 16 pour 100 d'eau) et 40cm³ d'eau; on conserve à la température du laboratoire (20° à 22°) dans des fioles bouchées par un tampon d'ouate, avec 5 gouttes de toluène, et l'on saccharifie par 20cm³ d'extrait de malt à 10 pour 100, également à la température ordinaire.

Après 24 heures on filtre et l'on dose, par évaporation à l'étuve, l'extrait sec contenu dans une partie aliquote du liquide clair.

Dans cette expérience, la première en date que nous ayons entreprise sur ce sujet, on a négligé la matière soluble apportée par l'extrait de malt (environ 0g,3); les nombres inscrits dans le Tableau suivant sont par conséquent trop forts, d'une quantité constante, mais leurs différences restent comparables, ce qui suffit à la démonstration.

Durée de la conservation.		Début.	2 jours.	4 jours.	8 jours.	10 jours.
Matière soluble totale....		2g,0682	1g,9518	1g,9152	1g,8384	1g,7898
Amylocellulose formée	totale....	»	0g,1164	0g,1530	0g,2298	0g,2784
	pour 100..	»	5,6	7,4	11,1	13,4

Expérience II. — On gélifie, comme ci-dessus, un mélange de 2g de fécule avec 40cm³ d'eau, dans des fioles jaugées de 100cm³, on stérilise par un quart d'heure de chauffe à 110° et l'on conserve sous tampon d'ouate à la température ordinaire.

Chaque essai est finalement saccharifié par 10cm³ d'extrait de malt à 10 pour 100, qu'on laisse agir pendant 24 heures, à froid et en présence de 4 gouttes de toluène.

Alors on ajoute de l'eau distillée, pour parfaire le volume de 100cm³; on filtre et, dans la liqueur, on dose

l'extrait sec, ainsi que le maltose total [1]; la même opération étant faite sur l'infusion de malt employée, on pouvait ainsi connaître avec exactitude la quantité de fécule liquéfiée dans chacune des fioles et celle du sucre résultant de cette dissolution.

Les résultats ont été les suivants :

Durée de la conservation.	Matière soluble formée.	Maltose formé.	Différences pour 100. d'extrait.	Différences pour 100. de maltose.	Rapport du maltose à l'extrait.
	g	g			
Début.....	1,710	1,206	»	»	0,705
2 jours...	1,634	1,136	4,4	5,8	0,695
4 » ...	1,604	1,123	6,2	6,9	0,700
6 » ...	1,584	1,110	7,3	8,0	0,701
8 » ...	1,561	1,100	8,7	8,8	0,705
12 » ...	1,546	1,080	9,6	10,4	0,698
16 » ...	1,531	1,066	10,5	11,6	0,696
20 » ...	1,515	1,053	11,4	12,7	0,695

Cette expérience est particulièrement instructive en ce qu'elle montre que la matière soluble formée sous l'action du malt possède une composition à peu près invariable, quels que soient l'âge de l'empois et son état de rétrogradation. La portion de fécule qui reste saccharifiable conserve donc ses propriétés essentielles, ce qui nous semble fournir une preuve sérieuse de son homogénéité initiale; en d'autres termes, la rétrogradation observée n'est pas due, comme on pourrait le croire, à la séparation de deux principes distincts, mélangés ou combinés l'un à l'autre dans l'empois frais, mais bien à une transformation de sa molécule chimique, laquelle, vraisemblablement, s'effectue comme toutes les condensations, avec perte d'eau.

---

(1) Le dosage du maltose a été effectué par la méthode de Lehmann, en suivant le mode opératoire que j'ai décrit il y a quelques années (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, p. 926).

Expérience III. — On introduit, dans des fioles à fond plat, 200^g d'un même empois à 4 pour 100 de fécule, bien homogène, on stérilise en passant 15 minutes en autoclave à 120°, on conserve sous tampon d'ouate et l'on saccharifie à froid par 25$^{cm^3}$ d'extrait de malt.

Après 24 heures, on jette le liquide sur un filtre taré, on lave deux fois à l'eau pure, on sèche et l'on pèse, ce qui donne directement la quantité d'amylocellulose produite.

Durée de la conservation.		1 heure.	2 jours.	4 jours.	6 jours.	8 jours.	12 jours.
Amylocellulose formée	totale ...	0^g,108	0^g,213	0^g,429	0^g,566	0^g,665	0^g,730
	pour 100.	1,35	2,66	5,36	7,07	8,31	9,12

Expérience IV. — Les résultats qui viennent d'être exposés sont relatifs à la rétrogradation banale qui s'effectue lorsqu'on conserve l'empois dans une enceinte quelconque, soumise aux fluctuations irrégulières de la température ambiante. Dans cette dernière expérience, effectuée au mois de décembre 1903, on a, au contraire, maintenu la température fixe en conservant les fioles dans un bain d'eau courante, empruntée aux conduites du laboratoire, qui marquait exactement 9°.

On a opéré avec 20$^{cm^3}$ d'empois, stérilisé à 120° et renfermant 1^g de fécule ordinaire à 16 pour 100 d'eau ; les saccharifications ont été faites à 23°, dans une étuve à cultures, par addition de 5$^{cm^3}$ d'extrait de malt à 10 pour 100, et toujours en présence de toluène.

Durée de la conservation.	Matière soluble.	Amylocellulose pour 100.	Durée de la conservation.	Matière soluble.	Amylocellulose pour 100.
Début....	0^g,8583	»	22 heures.	0^g,7373	14,1
1 heure..	0,8183	4,7	32 heures.	0,7313	14,8
2 heures.	0,7783	9,3	48 heures.	0,7233	15,7
5 heures.	0,7553	12,0	72 heures.	0,7213	16,0
10 heures.	0,7493	12,7	96 heures.	0,7093	17,4

Il résulte sans conteste de ces données, obtenues par

des méthodes différentes, que la rétrogradation de l'empois est fonction du temps, comme la plupart des phénomènes d'hydrolyse et de condensation moléculaire. Elle s'effectue d'une manière progressive, avec une vitesse constamment décroissante, comme s'il existait une limite à partir de laquelle l'amylocellulose se trouve en équilibre avec l'excès d'amidon non transformé.

Cette circonstance pourrait faire croire que l'action est réversible et que l'amylocellulose toute formée est capable, lorsqu'elle se trouve en excès, de reprendre spontanément son état primitif d'amidon soluble : nous verrons bientôt ce qu'il faut penser de cette hypothèse.

Quant à la loi qui régit le phénomène, elle paraît être, comme celle des actions diastasiques, de nature exponentielle; en tout cas, elle est trop complexe pour qu'il soit possible de l'exprimer par une équation simple.

Dans les essais que nous venons de décrire, l'influence qu'exerce la température de conservation est déjà manifeste : la vitesse de rétrogradation dans l'expérience IV, effectuée en hiver, est évidemment plus considérable que celle qu'on a observée dans les expériences I, II et III, faites en été par une température oscillant autour de 20°. Elle va nous apparaître plus nettement encore dans les expériences suivantes qui ont été entreprises expressément en vue d'élucider cette question.

Influence de la température de conservation. — *Expérience V.* — Les essais ont porté sur 40^{cm^3} d'empois à 5 pour 100 de fécule, comme précédemment stérilisé par un quart d'heure de chauffe à 120°; mais, en outre, les fioles étaient maintenues, pendant leur conservation, à des températures fixes, respectivement égales à 0° (glace pilée), 14° (courant d'eau), 22° (étuve à fermentation) et 36° (bain d'eau avec thermostat).

Toutes les saccharifications ont été faites simultanément, dans chaque série, à la température de 22°.

La proportion d'amylocellulose indiquée dans le Tableau suivant a été obtenue par le calcul, en comparant la quantité de maltose contenue dans les échantillons conservés à celle qu'avait fournie l'empois frais; nous avons vu plus haut que cette méthode conduit aux mêmes résultats que la pesée directe des extraits secs ou de l'amylocellulose, à la condition, bien entendu, que l'on prenne soin de défalquer du sucre total celui qu'apporte l'extrait de malt.

Tempé-rature.	Maltose trouvé.				Amylocellulose pour 100.		
	Début.	3 jours.	6 jours.	9 jours.	3 jours.	6 jours.	9 jours.
°	g	g	g	g			
36.....	1,330	1,247	1,232	1,240	6,2	7,4	6,8
22.....	1,330	1,226	1,222	1,212	7,8	8,1	8,8
14.....	1,330	1,154	1,108	1,090	13,3	16,7	18,0
0.....	1,330	1,037	0,973	0,954	22,1	26,8	28,3

L'examen de ces chiffres montre que la rétrogradation est environ quatre fois plus rapide à 0° qu'à 36°; la temrature exerce donc sur ce phénomène une influence absolument prépondérante qui, dans certains cas, arrive à compenser celle du temps. La transformation, toujours progressive, paraît encore tendre vers une limite, variable avec la température, qui, à 0°, représente environ le tiers, c'est-à-dire une fraction considérable, du poids de la fécule employée.

Remarquons en passant que la variabilité de cette limite est bien d'accord avec notre hypothèse, formulée plus haut, que l'amylocellulose est un produit de transformation de l'empois d'amidon et non le résultat d'un simple dédoublement.

Influence de la concentration. — Si la rétrogradation de l'empois est due, comme nous l'avons supposé, à une sorte d'équilibre qui tend à s'établir entre l'amylocellulose et l'amidon proprement dit, elle doit être grandement influencée par l'état de dilution ou de concentration

des liqueurs. C'est, en effet, ce qui a lieu, et c'est ce que montre l'expérience suivante.

Expérience VI. — On gélifie une série de fioles renfermant respectivement $0^g,2$, $0^g,4$, $0^g,6$, $0^g,8$, 1^g et $1^g,2$ de fécule (à 17 pour 100 d'humidité) pour 20^{cm^3} d'eau, on stérilise à 120°, on conserve pendant 4 jours à la température constante de 9°, enfin on saccharifie simultanément par 10^{cm^3} d'infusion de malt, à 24°, et l'on dose l'extrait sec dans les liqueurs, étendues à 100° et filtrées.

Dans le Tableau suivant, nous indiquons de plus les indices, observés sur chacun des liquides avec le réfractomètre d'Abbe-Zeiss, à la température de 17°,5.

	Empois frais.		Empois conservés.		
Concentrations.	Matière soluble.	Indices de réfraction.	Matière soluble.	Indices de réfraction.	Amy cellul pour
	g		g		
1 pour 100.....	0,1664	1,33374	0,1636	1,33374	1,
2 »	0,3334	1,33401	0,3106	1,33395	6,
3 »	0,5054	1,33426	0,4516	1,33416	10,
4 »	0,6754	1,33453	0,5866	1,33435	13,
5 »	0,8454	1,33480	0,7186	1,33456	15,
6 »	1,0144	1,33505	0,8566	1,33476	15,

On voit que la vitesse de rétrogradation augmente avec la concentration, suivant une loi qui n'est pas sans analogie avec celle que nous avons reconnue à propos de l'influence du temps. C'est ce qui explique pourquoi, toutes choses égales d'ailleurs, les empois étendus restent plus longtemps clairs que les empois épais.

Dans toutes les expériences dont nous venons de parler on n'a fait usage que d'empois normal, préparé à l'eau pure et par conséquent ne renfermant que de l'amidon, associé à une trace de matières albuminoïdes et à une très petite quantité de substances minérales provenant de la fécule et du verre.

L'étude systématique du rôle que jouent ces impuretés

dans la rétrogradation de l'empois est beaucoup trop complexe pour que nous ayons pu songer à l'entreprendre dès le début de ce travail; nous nous sommes borné, pour en faire voir l'importance, à l'examen des phénomènes qui se produisent lorsqu'on acidule ou qu'on alcalinise le milieu, dans des proportions exactement déterminées.

Influence de l'acide sulfurique. — *Expérience VII.* — A un certain nombre de fioles jaugées à 100^{cm^3}, renfermant chacune 2^g de fécule délayée dans 30^{cm^3} d'eau et stérilisées comme d'habitude à 120°, on ajoute, à l'aide d'une pipette, des quantités connues d'acide sulfurique normal ou décinormal, on amène tous les volumes à 40^{cm^3}, par une addition convenable d'eau distillée et l'on abandonne au repos, à la température du laboratoire (20° à 25°), avec 5 gouttes de toluène.

A la fin de l'expérience, on sature exactement les liqueurs avec une solution titrée de potasse, on ajoute du sulfate de potassium en quantité telle que toutes les fioles présentent la même minéralisation, plus de l'eau pour compléter le volume de 70^{cm^3}, enfin on saccharifie par 10^{cm^3} d'extrait de malt, à la température ordinaire, on étend à 100^{cm^3} et l'on filtre.

Pour apprécier le poids de la matière soluble formée, on évapore à sec 10^{cm^3} du liquide, on pèse le résidu et l'on en retranche le poids connu du sulfate de potassium qui s'y trouve, ainsi que celui de l'extrait sec fourni par le malt.

Au début, l'empois frais donne $1^g,7198$ de matière soluble pour 2^g de fécule à 16 pour 100 d'eau, soit environ $1^g,680$ à l'état sec.

	SO^4H^2 dans 100^{cm^3}.	0.	$12^{mg},2$.	$61^{mg},2$.	$122^{mg},5$.	$612^{mg},5$.	1225^{mg}.
jours	Mat. soluble..	$1^g,6018$	$1^g,5908$	$1^g,5548$	$1^g,5708$	$1^g,5748$	$1^g,5828$
	Amylocell. %.	6,9	7,5	9,6	8,7	8,4	8,0
ours	Mat. solubl	$1^g,5652$	$1^g,5222$	$1^g,5032$	$1^g,5092$	$1^g,5222$	$1^g,5272$
	Amylocell. %.	9,0	11,5	12,6	12,2	11,5	11,2

9 jours	Mat. soluble..	1^g,5370	1^g,5140	1^g,4750	1^g,4830	1^g,4920	1
	Amylocell. $^0/_0$.	10,6	12,0	14,2	13,8	13,3	
12 jours	Mat. soluble..	1^g,5420	1^g,4850	1^g,4790	1^g,4590	1^g,4460	1
	Amylocell. $^0/_0$.	10,4	13,7	14,0	15,2	15,9	

On voit que, même en proportion très faible, l'acide sulfurique favorise nettement la rétrogradation de l'empois; son action devient plus énergique à mesure que l'acidité du liquide augmente, et il semble y avoir une dose optima, voisine de $\frac{1}{1000}$, pour laquelle cette influence présente un maximum d'efficacité. Il ne se produit, d'ailleurs, dans ces circonstances, aucune hydrolyse appréciable de l'empois, car, tant qu'elles n'ont pas été traitées par le malt, les liqueurs ne renferment pas trace de maltose.

Il s'agit donc bien là d'une action de présence, comparable, par ses effets, à celles qui modifient l'activité des solutions diastasiques.

Influence de l'acide chlorhydrique. — *Expérience VIII.* — Les essais ont été conduits de la même manière que les précédents, sauf qu'on a remplacé l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et le sulfate de potassium par le chlorure correspondant.

2^g de la fécule employée donnaient, avant rétrogradation, 1^g,7616 de matière soluble.

HCl dans 100$^{cm^3}$.		0.	9^{mg},1.	45^{mg},6.	91^{mg},2.	456^{mg},2.	9
3 jours	Mat. soluble..	1^g,6476	1^g,5826	1^g,5446	1^g,5846	1^g,6356	1
	Amylocell. $^0/_0$.	6,5	10,1	12,3	10,0	7,2	
6 jours	Mat. soluble..	1^g,6204	1^g,5704	1^g,5514	1^g,5824	1^g,6004	1
	Amylocell. $^0/_0$.	8,0	10,9	11,9	10,2	9,2	
9 jours	Mat. soluble..	1^g,5832	1^g,5502	1^g,5452	1^g,5312	1^g,5772	
	Amylocell. $^0/_0$.	10,1	12,0	12,3	13,1	10,5	
12 jours	Mat. soluble..	1^g,5824	1^g,5494	1^g,5184	1^g,5344	1^g,5344	
	Amylocell. $^0/_0$.	10,2	12,0	13,8	12,9	12,9	

Les résultats sont les mêmes qu'avec l'acide sulfurique, y compris l'existence d'une dose optima qui est ici de un demi-millième environ.

Avec l'acide oxalique, que nous pensions, à cause de son énergie, voir agir de la même manière que les acides minéraux, il nous a été impossible de terminer les essais : même après saturation complète, l'amidon en excès n'arrive plus à se saccharifier totalement, à cause de l'action toxique qu'exercent les oxalates sur l'amylase.

Influence de la potasse. — Nous avons vu que l'amylocellulose est soluble dans la potasse, à froid, et qu'elle reprend ainsi la propriété de bleuir par l'iode; il était alors probable qu'un excès d'alcali empêcherait toute rétrogradation. C'est en effet ce qui a lieu d'après l'expérience suivante :

Expérience IX. — On opère comme dans le cas des acides; les échantillons sont conservés pendant 3 jours, à la température ordinaire, en présence d'une quantité connue de potasse pure, et l'on saccharifie comme d'ordinaire à froid, après neutralisation et addition d'une quantité convenable de sulfate de potassium :

KOH ajoutée.	0^{mg}.	$5^{mg},6$.	$28^{mg},0$.	56^{mg}.	560^{mg}.
Matière soluble formée........	$1^{g},6552$	$1^{g},5742$	$1^{g},6942$	$1^{g},6952$	$1^{g},7572$
Amylocellulose pour 100......	5,8	10,4	3,6	3,5	0

Seule, la fiole qui avait reçu 560^{mg} de potasse, soit $1^{g},4$ pour 100^{cm^3}, est restée limpide pendant toute la durée de sa conservation et a fourni une liqueur saccharifiée aussi claire que celles qu'on obtient avec de l'empois sortant de l'autoclave. A forte dose, les alcalis empêchent donc la rétrogradation de se produire.

A faible dose, au contraire, ils la favorisent et se rap-

prochent ainsi des acides : ce n'est là sans doute qu'un cas particulier de l'action générale qu'exercent les électrolytes sur les colloïdes.

Influence de la température de saccharification. — L'activité du malt, vis-à-vis des gelées fraîches d'amidon, croissant au fur et à mesure que la température s'élève, il n'était pas sans intérêt de voir si, en même temps, la diastase devient capable d'agir sur l'amylocellulose qui résulte de leur rétrogradation.

Les expériences qui suivent vont nous renseigner sur cette importante question.

Expérience X. — On prépare simultanément quatre fioles d'empois à 2g de fécule et 40cm³ d'eau, on les stérilise ensemble pendant 15 minutes à 120° et on les laisse rétrograder pendant 3 jours, deux dans la glace et deux dans l'étuve, à 22°. Alors on saccharifie par le même extrait de malt, à 22° et à 55°, et l'on dose par évaporation la matière soluble formée :

		Saccharification à 55°.	Saccharification à 22°.	Différences.
Matière soluble dans l'échantillon conservé à	22°.	1g,6556	1g,6336	0g,022
	0°.	1g,5136	1g,3816	0g,132

Expérience XI. — On opère ici avec 1g de fécule (à 17 pour 100 d'humidité), gélifiée et stérilisée à 120° avec 20cm³ d'eau; la rétrogradation dure 3 jours, dans un courant d'eau à 9°, les saccharifications sont effectuées avec 5cm³ d'extrait de malt, aux températures de 22°, 36°, 55° et 70°; enfin on détermine comme précédemment la quantité d'amidon qui a été solubilisée et, par comparaison avec un empois frais, on en déduit la proportion d'amylocellulose qui a pris naissance.

Comme vérification, nous avons en outre mesuré au

réfractomètre les indices de chacun des liquides saccharifiés, étendus à 100^{cm^3} :

Température de saccharification.	70°.	55°.	36°.	22°.
Matière soluble formée...	$0^g,7923$	$0^g,7733$	$0^g,7533$	$0^g,7283$
Indices de réfraction à 17°,5..................	1,33458	1,33453	1,33447	1,33443
Amylocellulose pour 100.	7,7	9,9	12,2	15,3

Il ressort avec évidence de ces résultats que l'attaque diastasique d'un empois rétrogradé est d'autant plus profonde que la température est plus haute, sans pourtant devenir jamais totale; la proportion relative d'amylocellulose trouvée peut ainsi varier du simple au double, suivant qu'on opère à 70° ou à 22°, c'est-à-dire entre des limites extrêmement larges, d'où la nécessité absolue, dans les expériences comparatives, de faire toujours agir la diastase dans les mêmes conditions.

De pareils écarts ne peuvent s'expliquer qu'en admettant soit une réversion de l'amylocellulose, reprenant sous l'influence de la chaleur sa forme primitive, soit une action spécifique de l'amylase, variable avec la température; dans ce dernier cas, il faudrait alors considérer l'amylocellulose brute comme un mélange de plusieurs principes différents, les uns complètement insolubles dans l'extrait de malt, les autres saccharifiables à des températures déterminées, caractéristiques pour chacun d'eux.

C'est pour faire un choix entre ces deux hypothèses que nous avons institué les expériences suivantes :

Essais de réversibilité. — *Expérience XII.* — On opère avec 2^g de fécule et 40^{cm^3} d'eau, le tout stérilisé à 120°; l'une des fioles est immédiatement traitée par le malt, les autres abandonnées au repos dans la glace fondante.

Au bout de 3 jours, on en saccharifie une à 22° et l'on place celles qui restent dans un bain d'eau à 55°, pour les saccharifier à leur tour, également à 22°, après 1 heure ou 3 jours de chauffe.

Dans tous les cas, la proportion d'amylocellulose a été calculée d'après le dosage du sucre contenu dans chaque échantillon :

		Maltose formé.	Amylocellulose pour 100.
Empois frais		1g,2722	»
Empois rétrogradé	non réchauffé	1,0203	19,8
	réchauffé 1 heure à 55°	1,0391	18,3
	réchauffé 3 jours à 55°	1,0355	18,6

Le réchauffement semble avoir eu une légère influence, mais on ne la voit pas augmenter avec le temps et les différences observées sont trop faibles pour qu'il soit possible d'en tirer aucune conclusion ferme.

Expérience XIII. — Supposant que peut-être la présence d'un excès d'eau est nécessaire à la réversion de l'amylocellulose, on a repris les mêmes essais avec des empois rétrogradés pendant 3 jours, à 10°, puis étendus d'eau et réchauffés pendant 1 heure à 55°.

Les saccharifications ont été faites simultanément, à 22° et à 55°, sous le volume constant de 90^{cm^3} et avec le même extrait de malt. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

		Matière soluble.	Amylocellulose pour 100.
Empois frais, saccharifié à 22°		1g,7072	»
Empois conservé, saccharifié à 55°		1,548	9,3
Empois conservé, saccharifié à 22°	non réchauffé	1,498	12,3
	réchauffé avec 10^{cm^3} d'eau	1,484	13,1
	réchauffé avec 40^{cm^3} d'eau	1,479	13,4

Encore ici, on ne constate aucun effet sensible de la chaleur ni de la dilution; il se trouve même, contrairement à ce que l'on avait observé dans l'expérience XII, que les empois réchauffés avec un excès d'eau donnent plus d'amylocellulose que le témoin : ces différences, d'ailleurs voisines des erreurs d'expérimentation, sont évidemment fortuites.

L'avantage reste donc, en définitive, à la diastase, et c'est à son influence qu'il faut rapporter les écarts que l'on constate entre les saccharifications faites à haute et à basse température.

Nous nous sommes assuré du reste que l'activité des infusions de malt n'est pas accrue par un chauffage préalable à 55° et que, après ébullition, elles deviennent inertes vis-à-vis de l'amylocellulose, comme elles le sont vis-à-vis de l'empois frais.

Il résulte de ces observations que la rétrogradation n'est pas réversible, dans le sens rigoureux qu'il convient d'attacher à ce mot; par suite, la matière non saccharifiable que nous avons jusqu'à présent désignée sous le nom d'*amylocellulose* nous apparaît comme un mélange complexe, formé d'un grand nombre de produits voisins, qui ont pour caractère commun de ne pas se combiner à l'iode et pour caractère distinctif d'opposer une résistance variable aux agents d'hydrolyse.

C'est une conclusion toute semblable à celle que Bourquelot a déjà formulée autrefois, en se fondant sur d'autres considérations (*loc. cit.*).

Constitution du grain de fécule. — Nous avons rappelé, au début de ce travail, que la fécule crue est un mélange d'amidon et d'amylocellulose, que l'on peut, après broyage, séparer par l'eau froide ou mieux par l'amylase; nous avons également appelé l'attention sur ce fait que la matière non saccharifiable qui se forme avec

le temps dans l'empois d'amidon présente les principaux caractères de l'amylocellulose des auteurs.

L'amidon cru vient donc se rapprocher manifestement de l'empois vieilli, et, pour établir l'identité complète de ces deux corps au point de vue de leur composition chimique, il ne reste plus qu'à répéter avec la fécule en grains l'expérience fondamentale qui nous a permis de démontrer la rétrogradation de l'empois : elle a, comme on va le voir, réussi avec un plein succès.

Expérience XIV. — On introduit dans trois fioles semblables, jaugées à 100^{cm^3} : 1° 2^g de fécule entière à 17,07 pour 100 d'humidité et 40^{cm^3} d'eau froide; 2° 2^g de la même fécule gélifiée à 100° dans le même volume de liquide et, enfin, 3° $1^g,8756$ de fécule finement broyée à 11,57 pour 100 d'humidité (représentant le même poids de matière sèche, $1^g,6586$, que 2^g de fécule entière) et délayée aussi dans 40^{cm^3} d'eau froide. On ajoute partout 10^{cm^3} d'extrait de malt et l'on chauffe pendant 3 heures à 55°, en agitant fréquemment.

Le lendemain, après un repos de 15 heures dans l'étuve à 24°, on complète les volumes à 100^{cm^3}, on filtre, on examine les liqueurs au réfractomètre et l'on y dose, par évaporation, la matière soluble, en tenant compte de celle qui provient du malt.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	Fécule		
	entière.	broyée.	Empois.
Indice de réfraction à 17°,5.	1,33362	1,33588	1,33601
Matière soluble formée.....	$0^g,046$	$1^g,572$	$1^g,696$
Matière soluble pour 100....	2,8	94,8	102,2

Le poids de l'extrait sec fourni par la fécule broyée est inférieur seulement de 7,4 pour 100 à celui que donne

l'empois; la différence est due à l'amylocellulose et aux grains qui ont échappé à la pulvérisation.

Pour détruire ceux-ci, il suffit de reprendre le résidu qui est resté sur le filtre, de le faire bouillir un instant avec un peu d'eau et d'y ajouter après refroidissement quelques gouttes d'extrait de malt; on peut aussi, à la fin de l'expérience, laisser la température monter peu à peu jusque vers 75° : le restant de fécule se gélatinise et se dissout. L'amylocellulose reste alors seule, identique en tous points à celle que fournissent les vieux empois, soluble dans la potasse et colorable par l'iode après neutralisation.

Sa proportion, difficile à déterminer avec exactitude, nous a paru voisine de 3 pour 100, par rapport au poids de la fécule primitive; c'est à peu près le même chiffre qu'avait donné autrefois Guérin-Varry et que Brown et Héron retrouvèrent plus tard.

Le grain de fécule, tel qu'on le retire de la pomme de terre, n'est donc qu'une masse d'amidon légèrement rétrogradé, c'est-à-dire ne renfermant qu'une faible proportion d'amylocellulose. Celle-ci n'est encore que peu condensée et, par suite, susceptible de redevenir attaquable par le malt au cours de la préparation de l'empois.

C'est la présence de cette amylocellulose à la surface du grain de fécule qui protège celui-ci contre l'action dissolvante de l'amylase, jusqu'au voisinage de sa température de gélification; c'est grâce à sa solubilité dans les alcalis que la potasse arrive à pénétrer et à gonfler l'amidon cru, dès la température ordinaire; c'est sans doute parce que l'amylocellulose n'y est pas également répartie que les amidons d'origines différentes se laissent plus ou moins bien attaquer par le malt et se combinent avec des proportions variables d'iode.

CONCLUSIONS.

Nous avons démontré dans le présent travail que l'empois d'amidon n'est pas, comme on l'avait jusqu'ici tacitement supposé, une matière stable dans sa composition, mais bien un corps en voie d'évolution continue, qui rétrograde et tend à reprendre, souvent même à dépasser, l'état sous lequel il se trouvait avant sa gélatinisation.

Cette transformation, essentiellement progressive, paraît avoir une limite, sans être pourtant réversible; elle est caractérisée par la formation d'une substance amorphe, non colorable par l'iode et non saccharifiable par la diastase, à froid, qui est identique à l'amylocellulose de l'amidon cru.

L'apparition de ce corps est en relation directe avec le changement d'aspect que subit l'empois quand on le conserve ou qu'on le précipite artificiellement par l'amylocoagulase de MM. Wolf et Fernbach. Pour reconnaître sa présence dans un empois quelconque, il suffit de le saccharifier à fond par un excès d'amylase, à la température ordinaire, et d'ajouter ensuite un léger excès de potasse caustique : la liqueur trouble s'éclaircit et, après neutralisation par un acide fort, se colore à nouveau par l'iode en bleu pur.

L'amylocellulose est elle-même un mélange de plusieurs produits qui, vraisemblablement, dérivent les uns des autres comme le premier d'entre eux dérive de l'amidon; ils se différencient par la plus ou moins grande résistance qu'ils opposent à l'action dissolvante du malt, ou mieux par la température à laquelle ils se saccharifient.

L'amylocellulose de l'amidon cru représente l'une de ses variétés les plus facilement attaquables, qu'une courte

surchauffe à 120° suffit à redissoudre; celle qui se forme après une longue conservation du même empois, à froid, n'est au contraire que partiellement soluble dans l'amylase, même à sa température d'activité optima.

La rétrogradation de l'empois est un phénomène spontané, c'est-à-dire susceptible de s'accomplir sous la seule influence de l'eau et des quelques impuretés qui accompagnent l'amidon ou proviennent des vases servant aux expériences; elle s'effectue dans des milieux rigoureusement stériles et, par conséquent, est indépendante de toute intervention microbienne ou diastasique.

Elle est facilitée par un grand nombre d'agents d'ordre physique ou chimique; parmi les premiers, le froid joue un rôle particulièrement efficace; parmi les seconds, nous citerons d'abord l'amylocoagulase, qui réagit dans l'espace de quelques minutes seulement, puis les acides forts, les alcalis et probablement la plupart des électrolytes.

Cette action des matières minérales, qui s'exerce déjà à des doses très faibles, montre que la rétrogradation de l'empois n'est autre chose qu'un cas particulier de la coagulation des colloïdes.

Enfin nous avons fait voir que l'amidon cru est en tout comparable, par sa composition chimique, à l'empois rétrogradé, ce qui jette un jour nouveau sur tous les problèmes relatifs à sa formation et à sa migration dans les tissus végétaux.

L'amidon soluble, dont l'apparition dans les plantes précède celle de l'amidon organisé, prend la forme de grains en se coagulant sous l'action combinée des matières minérales et des diastases que renferme le suc cellulaire; en même temps, il se charge d'amylocellulose et, suivant la proportion et le mode de distribution de celle-ci, acquiert une résistance variable qui lui permet de sub-

sister même en présence d'amylase, ou au contraire de se redissoudre pour aller plus tard se reformer ailleurs.

Ces données fournissent ainsi à la Physiologie végétale des indications nouvelles, que les recherches ultérieures ne manqueront pas d'étendre et de préciser mieux que nous n'avons pu le faire au cours du présent travail.

RAPPORT SUR LA RADIATION AU COMITÉ INTERNATIONAL MÉTÉOROLOGIQUE, A SOUTHPORT, EN 1903;

Par M. J. VIOLLE.

Dans les quatre années qui se sont écoulées depuis la dernière réunion du Comité international météorologique (¹) la question de la radiation solaire a suivi son évolution normale.

Quand le Comité institua une Commission permanente de la radiation, il voulut montrer tout l'intérêt qu'il prenait à cette question fondamentale de la Météorologie et provoquer une entente dans les efforts accomplis de différents côtés pour l'étudier sous ses divers aspects.

La question est en effet très complexe. Elle exigerait à vrai dire une étude complète de chacun des rayons simples constitutifs du rayonnement total.

Quel que soit le système d'appareils servant à isoler un rayon et à en mesurer l'énergie, si l'on réussit à déterminer :

1° La perte due à ce système d'appareils;

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XXII, 1901, p. 329.

2° La perte due au passage du rayon à travers l'atmosphère terrestre,
on connaîtra l'énergie de ce rayon : 1° à son arrivée aux appareils; 2° à son entrée dans l'atmosphère; et, en faisant la somme des énergies individuelles de tous les rayons incidents, on aura l'énergie du rayonnement total pénétrant dans notre atmosphère.

Pour obtenir l'énergie du rayonnement émanant du Soleil, il faudrait connaître encore pour chaque rayon :

3° La perte qu'il a pu subir dans le trajet compris entre la Terre et et le Soleil.

Il serait enfin utile de mesurer pour chacun des rayons :

4° La perte qu'il éprouve à travers l'atmosphère complexe du Soleil (en y comprenant tout ce qui est en dehors de la photosphère).

A ce prix seulement on saurait l'énergie rayonnée par la photosphère.

Ce programme, facile à tracer, n'est pas d'une réalisation aisée :

1° On a des appareils permettant de mesurer avec exactitude l'énergie que leur cède un rayon déterminé. D'autre part, on pourra toujours évaluer avec une précision suffisante la perte éprouvée par ce rayon dans son passage même à travers l'appareil. La première partie de notre programme, mesure de l'énergie reçue pendant 1 minute (unité de temps usuelle en actinométrie) par 1 centimètre carré à la surface de la Terre en un point donné et à un instant donné, peut donc être regardée comme susceptible d'une exécution satisfaisante.

2° La deuxième partie présente beaucoup plus de difficultés. Les études spectroscopiques avaient déjà fourni des renseignements précieux sur l'absorption atmosphérique, soit à l'aide de la photographie, soit par l'emploi de la pile thermo-électrique, quand M. Langley

entreprit avec son bolomètre une étude méthodique du spectre, spécialement de $0^{\mu},45$ à $2^{\mu},5$, pour différentes épaisseurs de l'atmosphère, aux heures successives de la journée et à des altitudes croissantes (particulièrement au mont Whitney). Je ne rappellerai pas quel progrès considérable marque cette étude. Je ne répéterai pas ce que j'ai dit dans mon dernier Rapport touchant la complication de l'effet de notre atmosphère, qui n'agit pas seulement par une absorption spéciale de chacun de ses éléments sur chaque rayon, mais encore par une diffusion due tant aux particules de toutes sortes en suspension dans l'atmosphère qu'aux particules mêmes de l'air. Les conséquences de cette complication ne paraissent cependant pas avoir été entièrement comprises dans certains travaux récents où l'on semble croire qu'il suffirait d'une étude minutieuse de la répartition de l'énergie dans le spectre obtenu tant à la surface du sol que dans un observatoire de montagne pour connaître la quantité d'énergie que 1^{cm^2} de surface, placé à la limite de notre atmosphère, reçoit en 1 minute du Soleil, quantité que l'on appelle habituellement *la constante solaire*. Et cependant, même en admettant que chaque absorption isolée obéisse à la loi de Bouguer, ne doit-on pas craindre que certains rayons ne soient entièrement absorbés dans les couches supérieures de l'atmosphère, et n'échappent par suite à l'investigation? Ne doit-on pas craindre encore que par diffusion une portion notable et inconnue du rayonnement ne soit déviée de sa direction normale, ou même rejetée hors de notre atmosphère?

3° et 4° Admettons cependant que, en tenant compte de l'absorption et de la diffusion dans leurs effets connus, on puisse tracer une courbe vraisemblable de la distribution réelle de l'énergie solaire arrivant à l'atmosphère terrestre; en suivant cette courbe pendant des années, on

se rendra compte des variations qu'elle pourra éprouver par suite des diverses positions de la Terre dans l'espace, par suite aussi des variations survenant à la surface du Soleil et en particulier des taches, dont l'influence saura d'ailleurs se discerner directement. Celle-ci ressortira immédiatement, en effet, de l'étude relative à l'influence de l'atmosphère solaire, effectuée naturellement par comparaison des énergies qui nous arrivent à un même moment des diverses régions du globe solaire. La dernière partie de notre programme se rattache ainsi directement à la première; et, si elle présente ses difficultés propres, elle peut conduire à résoudre quelques-uns des points obscurs de la deuxième partie.

M. Langley ([1]) se propose de continuer à la Smithsonian Institution ses études suivant un programme analogue à celui que je viens d'indiquer. Il donne déjà certains résultats importants déduits des bolographes, qu'il obtient aujourd'hui automatiquement en 15 minutes depuis $0^{\mu},45$ jusqu'à $2^{\mu},5$ et dont l'aire fournit immédiatement l'énergie reçue par le bolomètre. Le coefficient de transmission de l'atmosphère mesuré pour certains points des bolographes où il n'y a pas de bandes marquées d'absorption, à midi dans six très belles journées, est représenté entre $0^{\mu},45$ et $2^{\mu},5$, par six tracés très concordants, bien que correspondant à des saisons diverses et à des masses d'air très différentes. Les bolographes pris vers midi chaque jour serein de février à octobre 1902, entre $0^{\mu},76$ et $2^{\mu},0$, accusent au contraire des quantités d'énergie reçues très variables d'un jour à l'autre et particulièrement faibles pendant les mois d'été. L'affaiblissement qui se manifeste à cette époque de l'année tient à la grande quantité de vapeur d'eau contenue alors dans

([1]) Langley, *The* Solar constant *and related problems* (*Astrophysical Journal,* t. XVII, p. 89-98, n° 2, march 1903).

l'atmosphère, comme l'attestent les tracés relatifs, d'une part, à l'aire de ces portions des bolographes que l'on sait particulièrement influencée par la vapeur d'eau, d'autre part à l'aire du reste des bolographes qui est beaucoup moins affectée par cet absorbant. Il est curieux de noter que M. Langley se trouve ramené à cette division de l'énergie solaire en deux portions très différemment absorbables qu'avait déjà distinguées Forbes.

Nous arrivons maintenant aux mesures globales de l'énergie solaire fournies par les actinomètres.

Nous devons citer particulièrement les mesures faites par M. Chistoni (¹) qui a expérimenté pendant plusieurs années et dans diverses stations l'actinomètre Violle et le pyrhéliomètre Angström. Il a établi la comparabilité des deux instruments et il poursuit actuellement une étude approfondie du pyrhéliomètre Angström dont il prise à juste titre l'excellence.

M. Angström (²) a fait une nouvelle étude de son pyrhéliomètre à compensation, au moyen duquel il a analysé le rayonnement visible de l'élément Hefner et il a reconnu que la loi de Wien représente très bien la distribution de l'énergie dans le spectre lumineux de la lampe Hefner et de la lampe à incandescence.

(¹) Chistoni, *Misure pireliometriche fatte a Sestola nell' estate del* 1901 (*Rendiconti della reale Accademia dei Leincei,* t. XI, série 5ᵉ, 1902, 1ᵉʳ semestre, p. 77-84). *Misure pireliometriche fatte sul monte Cimone nell' estate del* 1901 (*Ibid.*, p. 479-486 et 539-541). *Misure pireliometriche eseguite a Corletto nell' estate del* 1898 (*Ibid.*, t. XII, p. 53-57). *Misure pireliometriche eseguite a Sestola ed al monte Cimone nell' estate* 1899 (*Ibid.*, 1903, 1ᵉʳ semestre, p. 258-263).

(²) K. Angström, *Ueber absolute Bestimmungen der Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensations-Pyrheliometer nebst einigen Beispielen der Anwendung dieses instrumentes* (*Ann. der Phys. und Chem.* Neue Folge, t. LXVII, 1899, p. 633-648). *Intensité de la radiation solaire à différentes altitudes* (*Nova acta Reg. Soc. Sc. Upsal,* 1900). *Énergie dans le spectre visible de l'étalon Hefner* (*Ibid.*, 1903).

Je ne reviendrai pas sur ce que j'ai dit dans mon précédent Rapport touchant le pyrhéliomètre à compensation électrique de M. Angström. Nous savons qu'il se compose essentiellement de deux bandes métalliques identiques, très minces, noircies sur l'une des faces, munies sur l'autre d'un thermo-élément. Les deux thermo-éléments sont reliés à un galvanoscope sensible permettant de s'assurer que les températures des deux bandes sont bien égales. Si, l'une des bandes étant exposée à la radiation pendant que l'autre est abritée par un écran, on lance un courant électrique convenable dans la bande ombragée, il sera facile de rétablir l'équilibre galvanoscopique. On en conclut que les deux bandes sont alors exactement au même état thermique [1]. Si donc on appelle i l'intensité du courant compensateur, r la résistance des bandes pour 1^{cm} de longueur, b leur largeur, a le pouvoir absorbant de la surface noircie, l'intensité de la radiation reçue en 1 minute par 1 centimètre carré est représentée par un nombre de calories Q donné par l'équation

$$Q = 60\,\frac{ri^2}{4,19\,ba} = 14,32\,\frac{ri^2}{ba}.$$

Les températures des deux bandes étant égales, les pertes par radiation, convection et conduction sont les mêmes et n'exigent aucune correction.

A cet avantage si précieux l'instrument joint encore celui d'atteindre, en 10 secondes, son état d'équilibre, la bande insolée ne demandant pas plus de 10 secondes pour arriver à sa température stationnaire. « Pour la promptitude,

---

[1] Il semble bien, en effet, que l'on puisse négliger la disparité de leur mode d'échauffement, M. Kurlbaum ayant reconnu que la différence de température entre la surface et l'intérieur d'une lame de platine platiné ne dépasse pas 0°,016 quand la température de la lame est supérieure de 4° à celle de l'enceinte (KURLBAUM, *Wiedemann's Annalen*, t. LXVII, 1899, p. 846).

cet instrument laisse donc tous les autres pyrhéliomètres en arrière. »

J'ai déjà dit que les comparaisons faites par M. Angström avec son ancien appareil, adopté et modifié par M. Chwolson, lui avaient montré une concordance très satisfaisante entre les indications des deux instruments, cependant si différents, concordance toute en faveur de leur exactitude, et je ne doute point que l'étude méthodique entreprise par M. Chistoni n'affirme la haute valeur du pyrhéliomètre compensateur de M. Angström.

L'usage de l'instrument s'est d'ailleurs encore simplifié par la substitution définitive du milliampèremètre de précision (tel qu'on sait le construire aujourd'hui) à l'électrodynamomètre d'abord employé pour la mesure exacte de i, ainsi que par l'emploi de la manganine à la place du platine dans la confection des bandes : la variation de résistance électrique de la manganine avec la température étant à peu près nulle, on peut négliger la correction assez délicate que nécessitait cette variation dans le cas du platine.

La seule difficulté qui reste, et elle est commune à tous les appareils servant à mesurer la radiation, se rapporte à l'évaluation du coefficient d'absorption a. Déjà étudiée avec soin par M. Crova ([1]) et par M. Angström ([2]), la question a fait l'objet d'un travail important de M. Kurlbaum ([3]) qui juge, comme ses devanciers, que le meilleur absorbant actuellement connu est le platine platiné et légèrement enfumé de M. Crova. Ce n'est cependant pas

---

([1]) CROVA, *Comptes rendus*, t. LXXI, 1875, p. 1205; *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, 1877, p. 443; *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 707 (en commun avec M. Compan).

([2]) K. ANGSTRÖM, *Ofversigt af K. Vet. Akad. Förhand.*, 1883, p. 385; *Wiedemann's Annalen*, t. XXXVI, 1893, p. 715.

([3]) KURLBAUM, *Aenderung der Emission und Absorption von Platinschwartz und Russ mit zunehmender Schichtdicke* (*Wiedemann's Annalen*, t. LXVII, 1899, p. 846).

encore un absorbant parfait : MM. Rubens et Nichols ont trouvé qu'il absorbe mal l'extrême infra-rouge. Comme d'ailleurs ses propriétés dépendent du mode de préparation, il sera nécessaire d'en déterminer dans chaque cas le coefficient d'absorption pour les rayons considérés.

Dans des voies différentes, M. Bennett (1) a employé avec succès un papier sensible pour suivre la variation du rayonnement solaire pendant l'éclipse du 28 mai 1900. M. Buchanan (2) s'est servi avantageusement d'un calorimètre à vapeur, s'attachant à connaître exactement la perte éprouvée par réflexion sur les miroirs qu'il avait disposés pour renvoyer les rayons solaires au calorimètre lors de cette même éclipse.

Si les mérites du radiomicromètre de Boys, du bolomètre de Paschen et particulièrement de l'appareil automatique de Calendar frappent à bon droit nombre de savants, plus d'un préfère avant tout les dispositifs les plus simples, les méthodes compliquées comportant des difficultés presque insurmontables touchant l'évaluation exacte des résultats, par suite de notre ignorance actuelle de certaines données (3).

La discussion des méthodes d'expérimentation et de réduction a donné lieu à d'importants Mémoires qui permettent de se rendre un compte exact de la question. Je dois me borner à les mentionner ici (4).

---

(1) S.-R. BENNETT, *Actinometry during partial solar eclipse* (*Royal Dublin Society Proceed.*, t. IX, 17 octobre 1900, p. 365-376).

(2) J.-Y. BUCHANAN, *Solar calorimeter for eclipse observations* (*Cambridge Phil. Soc. Proc.*, t. XI, janvier 1901).

(3) F.-W. VERY, *Solar constant* (*Monthly Weather Review*, t. XXIX, 1901, p. 357-366).

(4) J. SCHEINER, *Strahlung und Temperatur der Sonne* (Leipzig, W. Engelmann, 1899). — CROVA, *Sur la constante solaire* (Paris, *Congrès international de Physique*, 1900). — F.-W. VERY, *Solar constant* (*loc. cit.*). — J.-Y. BUCHANAN, *Solar radiation* (*Nature*, t. LXIV, 5 septembre 1901). — W.-E. WILSON, *Effective temperature of sun* (*Roy. Soc. proc.*, t. LXIX, 4 janvier 1902, p. 312-320). — S.-P. LANGLEY, *loc. cit.*

La question du rôle de l'atmosphère, qui s'est présentée récemment aux auteurs de ces Mémoires, a particulièrement occupé M. Angström (1), désireux de préciser l'action de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. M. Ekholm (2) et M. Very (3) ont étudié avec le plus grand soin cet important sujet. De mon côté (4), j'ai continué à rechercher comment varie la perte due à l'atmosphère jusqu'aux niveaux les plus élevés que permettent d'atteindre les ballons-sondes. En même temps, M. Assmann (5) rassemblait d'intéressantes observations de rayonnement effectuées en ballon.

M. Very (6) a mesuré au spectrobolomètre les radiations émises par divers points du disque solaire; et il a trouvé, entre autres résultats intéressants, que l'atmosphère du Soleil est plus transparente sur les bords qu'au centre.

Le progrès, on le voit, s'est affirmé dans tous les sens pendant ces quatre dernières années. Peut-être estimera-

(1) K. ANGSTRÖM, *Ueber die Bedeutung des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei der Absorption der Erdatmosphere* (*Ann. d. Physik.*, vierte Folge, 3, 1900, p. 720-732). *Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte* (*Ibid.*, t. VI, 1901, p. 163-173). *Einige Bemerkungen zur Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure* (*Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar*, 1901, Stockholm, n° 6, p. 381-389).

(2) NILS EKHOLM, *Ueber Emission und Absorption der Wärme und deren Bedeutung für die Temperatur der Erdoberfläche* (*Meteorologische Zeitschrift*, Wien, 1902, p. 1-26).

(3) F.-W. VERY, *Atmospheric radiation* (U. S. Department of Agriculture. Weather Bureau. Washington, Government printing office, 1900).

(4) J. VIOLLE, *Actinométrie en ballons-sondes* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, passim).

(5) R. ASSMANN, *Die Sonnenstrahlung* (in *Wissenschaftliche Luftfahrten*, herausgegeben von R. ASSMANN und A. BERSON, Braunschweig, F. Vieweg und Sohn; 1900).

(6) F.-W. VERY, *The absorptive power of the solar atmosphere* (*The astrophysical Journal*, t. XVI, 1902, p. 73-91).

t-on que la Commission de la radiation n'a pas été sans y contribuer, et qu'en publiant un compte rendu impartial des travaux accomplis, en marquant les desiderata, elle a rendu un service réel en temps opportun. Aujourd'hui, il est nécessaire de faire un pas en avant.

L'étude de la répartition de l'énergie dans le spectre reste l'œuvre maîtresse que nous avons la certitude de voir se poursuivre par les soins de M. Langley, de M. Angström et de leurs collaborateurs en radiométrie solaire.

Corrélativement, l'action de notre atmosphère deviendra mieux connue : les pertes par absorption et par diffusion pourront être évaluées plus exactement. La voie ouverte à l'étude de l'absorption atmosphérique par M. Langley continuera à être féconde. Le rôle de la diffusion, établi théoriquement par lord Rayleigh et expérimentalement par MM. Abney, Nichols, Angström, se précisera davantage.

Les observatoires de montagne, les cerfs-volants, les ballons aideront à élargir nos connaissances.

La photographie des diverses régions du spectre à différentes hauteurs contribuera utilement à cette œuvre.

Par ce que l'on sait du rôle de l'atmosphère terrestre, on peut fixer avec une approximation déjà assez grande la perte qu'y a éprouvée l'énergie totale reçue vers midi en un beau jour à la surface du sol par 1^{cm^2} de surface normale aux rayons solaires.

C'est la mesure de cette énergie totale que fournit un actinomètre.

Nous émettrons le vœu que « des observations actinométriques soient faites d'une manière régulière et continue dans tout observatoire météorologique ».

On connaîtrait ainsi la quantité d'énergie reçue à chaque instant par 1^{cm^2} au lieu d'observation et par suite les quantités diurnes, mensuelles, annuelles, si utiles à

noter pour définir le climat. On en déduirait avec vraisemblance les variations du rayonnement même du Soleil.

Le pyrhéliomètre à compensation d'Angström sera l'instrument de choix pour toutes ces recherches. A son défaut, on emploiera quelqu'un des appareils dont l'expérience a établi la sûreté. En tout cas, il importe grandement de n'opérer qu'avec des instruments bien construits, soigneusement vérifiés et étalonnés. On aura d'ailleurs, autant que possible, comme pour tout autre genre d'observations, un appareil à inscription continue et un appareil à lecture directe permettant de contrôler l'appareil inscripteur. Il sera aussi très désirable d'expérimenter, au moins dans quelques observatoires en chaque pays, deux ou plusieurs instruments de systèmes différents afin d'assurer un contrôle plus efficace et d'arriver à une comparaison plus complète des divers systèmes.

Si le Comité international veut bien sanctionner de sa haute autorité le vœu que nous lui soumettons, la Météorologie tirera certainement grand profit du développement que prendront par suite les études actinométriques.

RECHERCHES SUR L'ÉMISSION DE LA VAPEUR D'EAU PAR LES PLANTES ET SUR LEUR DESSICCATION SPONTANÉE;

PAR M. BERTHELOT.

I.

Les échanges qui ont lieu entre les plantes et l'atmosphère, et particulièrement ceux relatifs à l'oxygène, à l'acide carbonique et à la vapeur d'eau, ont fixé de tout temps l'attention des chimistes et des physiologistes; nous venons y apporter de nouvelles contributions, sur divers points spéciaux qui offrent à la fois : un intérêt théorique, sous le rapport des conditions de réversibilité, compatibles avec la vie des plantes; et un intérêt pratique, au point de vue de la conservation des produits agricoles, fourrages et légumes, destinés à l'alimentation de l'homme et des animaux. L'étude des échanges gazeux sera l'objet d'un prochain travail. Quant au présent Mémoire il concerne la dessiccation des graminées des prairies.

Nous avons opéré sur des herbes appartenant au groupe *Festuca*. Les plantes mises en expérience étaient des regains de prairies, non encore parvenus à l'état d'épis et récoltés le 21 juillet 1903, savoir :

1° et 2° Un pied de *Festuca*, tiré du sol avec précaution et séparé aussitôt et rapidement en deux portions : parties vertes (tiges et feuilles) et racines; celles-ci débarrassées de terre. Chacune de ces portions a été l'objet d'analyses étendues;

3° Même espèce; pied complet, pris à côté du précédent;

4° Autre pied, réuni avec sa motte de terre ameublie;

5° Échantillon de la même terre.

Ces cinq échantillons ont été étudiés parallèlement, aux mêmes époques et dans des conditions aussi similaires que possible.

Tous ces échantillons ont été isolés et pesés, aussi promptement que possible.

Puis les échantillons 1°, 2° et 3° ont été suspendus librement dans l'air, au sein d'une chambre de laboratoire bien aérée et éclairée, mais non ensoleillée directement.

Les échantillons 4° et 5° ont été placés chacun sur une large coupe, au même endroit.

Chaque échantillon a été pesé, au décigramme, deux fois quotidiennement, à deux intervalles inégaux : l'un de 6 à 7 heures environ, de 10^h du matin à 4^h du soir, par exemple; et l'autre de 16 à 18 heures environ, comprenant la nuit.

La perte de poids résulte principalement de l'émission de la vapeur d'eau; faiblement compliquée par deux phénomènes accessoires et de signe opposé, savoir :

L'émission (et la décomposition) de l'acide carbonique,

Et la fixation (et l'émission) de l'oxygène.

L'ordre de grandeur total de ces deux phénomènes peut être évalué d'après les expériences que j'ai publiées antérieurement sur la production de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles, spécialement par les feuilles du blé. (*Chimie agricole et végétale*, t. III, p. 344 à 356.) Par exemple, la variation attribuable à l'ensemble de ces actions accessoires ne surpasse pas 1,7 pour 100 du poids de la plante fraîche, c'est-à-dire d'une graminée telle que le blé.

Pour achever de définir les conditions des essais présents, il convient d'ajouter que la température de la chambre, où les plantes étaient placées et où l'air circulait aisément, s'est maintenue entre 18° et 20° le jour, pendant la durée des essais; elle était un peu plus basse la nuit. Le degré hygrométrique de l'air y a également peu varié;

toutefois sans demeurer constant, ni atteindre la saturation. Enfin, la dessiccation de la plante s'est arrêtée en moins d'une semaine, vers une limite qui est restée à peu près fixe pendant les deux semaines suivantes. Elle était, d'ailleurs, comparable à celle du foin d'une prairie, coupé par des faucheurs et conservé, sans entassement, en plein air.

On a pris soin de déterminer la dose d'eau encore retenue à la température ordinaire, après l'épreuve précédente, en achevant dans une étuve à 110° la dessiccation d'échantillons prélevés sur les matières expérimentées.

II.

Plante totale mise en expérience, 367^g; partagée en *tiges + feuilles :*

82^g, soit 22,35 centièmes,

et *racines :*

285^g, soit 77,65 centièmes.

Tableau I. — *Pertes de poids successives de l'ensemble : tig et feuilles* (82g), *à la température ordinaire.*

Dates.	Durée.	Intervalle.	Perte de poids en centièmes.	Pertes rapportée à 22,35.
21 juil. A partir de..	h 11,53			
		h cent 5,75		
	5,75	....	19,1	(4,3)
22 »	21,6	....	38,9	(8,7)
		 8,4		
22 »	30,0	....	44,5	(9,95)
		... 15,7		
23 »	45,7	....	50,5	(11,3)
		 8,1		
23 »	53,8	....	52,9	(11,9)
		... 16,3		
24 »	70,1	....	55,9	(12,6)
		 7,2		
24 »	77,3	....	57,1	(12,8)
		... 17,9		
25 »	95,2	....	58,25	(13,0
		 6,8		
25 »	102,0	....	58,7	(13,1)
		... 17,0		
26 »	119,0	....	58,2	(13,0)
26 »	»	... 28,0		
27 »	147,0	....	58,9	(13,2)
27 »	»	... 18,0		
28 »	165,0	....	57,5	»
		 8,0		
28 »	173,0	....	57,0	»
12 août. Total....	554,0	....	59,7	»
Limite admise, à froid (atteinte le 7e jour)...			58,9	(13,2
En élevant la température, on observe une perte nouvelle, soit dans une étuve à 110° : 8,2 pour 100 du poids de la matière séchée à froid, c'est-à-dire pour le poids initial.			3,4	
		Perte totale.....	62,3	(13,9

On a donc : matière primitive......... 100

Matière séchée à froid................ 41,1

» » à 110°................ 37,7

L'examen de ce Tableau conduit à plusieurs conséquences intéressantes :

1° En premier lieu, la perte de poids tend vers une limite, presque atteinte dès le quatrième jour et qui demeure ensuite à peu près constante;

2° Elle éprouve cependant de légères oscillations, en deçà et au delà de ce terme; lesquelles dépendent probablement de celles de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Ainsi la plante perd ou gagne encore; mais les différences ultérieures demeurent renfermées entre des limites très resserrées, en raison de l'état de combinaison plus intime des dernières quantités d'eau avec les tissus et les principes immédiats divers contenus dans le végétal;

3° La plante, desséchée d'abord à la température ordinaire jusqu'à une limite presque fixe, a été trouvée susceptible de perdre ultérieurement à 110° les 8,2 centièmes du poids qu'elle conservait après la première opération; soit 3,2 centièmes du poids primitif.

Il résulte de ces observations que l'*eau contenue au sein d'un végétal vivant s'y trouve sous deux états différents*. Dans l'un de ces états, l'eau possède une tension considérable à froid; ce qui en détermine l'évaporation avec une vitesse à peu près constante, ainsi qu'il va être montré, et jusqu'à une limite où cette tension devient nulle, ou plutôt excessivement faible;

4° La dessiccation spontanée du foin des prairies, récolté dans les conditions agricoles, correspond à cette première limite; limite susceptible d'être atteinte en peu de jours, aux températures de l'été.

Elle répond à l'état de stabilité chimique relative que présente le foin desséché. Ses variations ultérieures paraissent dépendre des changements beaucoup plus lents que la composition des principes constitutifs des tissus végétaux, comme celle de la plupart des principes

immédiats hydrocarbonés, éprouve, sous les influences réunies de l'oxygène et de l'humidité atmosphériques, surtout avec le concours de la lumière.

5° La dessiccation de la plante a lieu suivant une progression définie par les valeurs empiriques du Tableau précédent. Ces valeurs, reportées sur papier quadrillé, en prenant les temps comme ordonnées et les pertes de poids comme abscisses, fournissent une courbe caractéristique, limitée par une asymptote parallèle à l'axe des y et que l'on peut prendre comme répondant à la valeur $x = 58,9$.

Soit A la valeur limite ainsi définie. Si l'on admet que la quantité d'eau perdue à chaque instant dx, pendant le temps dt, est proportionnelle à la quantité d'eau susceptible de s'éliminer à froid, $A - x$, laquelle existe à ce moment dans le végétal, on a la relation connue

$$\frac{dx}{(A - x)dt} = m,$$

relation qui conduit à une courbe logarithmique. Il n'est pas difficile de calculer la valeur de m, en prenant des valeurs empiriques convenables.

Pour préciser davantage, et sans construire aucune formule théorique, nous pourrons substituer les différences Δx à la différentielle dx, de façon à nous rendre un compte approché de la progression des pertes de poids : en calculant les pertes évaluées pour la durée d'une heure, pendant chacun des intervalles de temps consignés au Tableau et en divisant chacun de ces nombres par la valeur $A - x$, x étant supposé égal à la valeur moyenne de l'eau restante entre le commencement et la fin de cet intervalle.

TABLEAU I *bis*.

Durée totale.	Intervalle de temps.	$\frac{\Delta x}{A - x}$ pour 1 heure.
h cent	h cent	
5,75	5,75	0,067
21,6	15,9	0,042
30,0	8,4	0,039
45,7	15,7	0,033
53,8	8,1	0,042
70,1	16,3	0,040
77,3	7,2	0,070
95,2	17,9	0,055

On n'a pas prolongé plus loin ces calculs au delà du cinquième jour, les différences finales devenant trop petites à partir du quatrième jour et trop sujettes à être modifiées sensiblement par les variations hygrométriques de l'atmosphère, pour servir de base à des évaluations exactes du rapport $\frac{\Delta x}{A - x}$.

D'après ce Tableau, la courbe serait à peu près régulière depuis la sixième heure jusque vers la soixante-dixième, époque où il ne reste plus que 3 centièmes à perdre.

Vers la fin, qui répond à une perte comprise entre 56 et 59 centièmes, on est trop près de la limite pour que les influences perturbatrices, attribuables aux variations thermométriques et hygrométriques, puissent être négligées.

Au début, la perte d'eau est plus forte que par la suite, pour une raison telle que l'existence d'un peu d'eau libre, condensée à la surface même du végétal et distincte de celle que renferment ses tissus.

En résumé la déperdition de l'eau, pendant la période régulière de dessiccation spontanée des végétaux d'espèces comparables à ceux étudiés, obéit sensiblement à la loi de proportionnalité signalée plus haut. Or cette loi est celle

d'un *phénomène irréversible;* du moins tant qu'on oppose simplement la tension de la vapeur d'eau émise par une plante vivante avec la tension de la vapeur d'eau *non saturée* contenue dans l'atmosphère ambiante. Tout au plus l'absorption de la vapeur condensée par la plante est-elle susceptible de s'exercer à la dose de quelques millièmes, en oscillant autour d'une certaine limite, comme le montrent les observations précédentes.

Il en serait autrement, si l'on faisait intervenir du dehors une certaine dose d'eau liquide, versée sur la plante directement, ou bien sur la terre qui en environne les racines. On reviendra tout à l'heure sur ce point.

6° Observons que l'emploi des courbes, dans la discussion des phénomènes chimiques de cette nature, comporte certaines réserves. En effet, au lieu de construire la courbe *logarithmique,* représentative de la loi de proportionnalité d'un phénomène irréversible, il serait facile, comme je m'en suis assuré d'ailleurs, de calculer et de construire une courbe *hyperbolique,* qui représenterait les résultats observés, à peu près avec la même exactitude. Or cette dernière courbe répond, ainsi que je l'ai établi pour la première fois il y a 40 ans, dans mes recherches sur les équilibres chimiques (1), à la loi des équilibres existant entre deux réactions opposées et réversibles; tandis que la courbe logarithmique répond au contraire à la progression d'un phénomène non réversible.

C'est là une remarque essentielle et très générale, trop souvent oubliée dans les spéculations de Chimie purement mathématiques. Les vérifications numériques, tirées de la coïncidence approchée d'un arc de courbe avec un certain nombre de valeurs théoriques, risquent d'être illusoires, si l'on n'a pas établi préalablement par des expériences

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVI, 1862, p. 111.

effectives, d'ordre purement chimiques, la réversibilité des réactions.

On a cru utile de développer avec quelques détails les observations relatives à la dessiccation des parties vertes d'une plante, parce que ces observations s'appliquent également aux Tableaux des observations faites sur les racines seules, sur la plante totale et sur la plante à racines immergées dans la terre; observations qu'il reste à exposer maintenant.

Tableau II. — *Pertes de poids successives : racines* (285g) *à la température ordinaire.*

Les racines ont été nettoyées de la terre adhérente avec soin, très rapidement après leur extraction du sol, mais sans aucun lavage.

Dates.	Durée.	Intervalle.	Pertes de poids en centièmes.	Pertes rapportées à 77,65.	$\frac{\Delta x}{A - x}$ par heure.
	h cent				
21 juil. 12h5m...	5,70	5,70	4,67	3,65	0,029
22 » ...	21,7		9,8	7,7	0,014
		8,0			
22 » ...	29,7		12,1	9,3	0,015
23 » ...	45,8				
		8,0			
23 » ...	53,7		13,7	10,6	0,024
		16,3			
24 » ...	70,0		18,4	14,2	0,020
		7,2			
24 » ...	77,2		21,9	17,0	0,032
		18,0			
25 » ...	95,2		22,6?	17,5?	0,034
		6,5			
25 » ...	101,7		26,9	20,9	0,063
		17,9			
26 » ...	119,6		28,1	21,8	0,038
		28,2			
27 » ...	147,8		29,3	22,7	0,07
12 août, total..	552,2		30,6	23,75	»

Limite admise à froid................	30,6 cent....	(23,75)
On a observé une perte nouvelle, dans une étuve maintenue à 110°, soit 7,04 pour 100 de la matière séchée à froid, et pour le poids initial.........	4,9	
Perte totale..........	35,5	(27,56)
On a donc : Matière séchée à froid......	69,4	
» » à 100°.......	64,5	

Ce Tableau donne lieu aux remarques suivantes :

1° La racine de l'échantillon observé (*Festuca;* regain) représentait un poids brut (285g) plus que triple de celui de la partie extérieure verte (feuilles et tige, 82g).

A l'état sec, à froid, ce rapport est encore accru ; car il répond aux valeurs suivantes 53,9:9,2.

De même, entre les échantillons séchés à 110° on a le rapport 50:8,4.

Le poids de la matière sèche étant 6 fois plus grand dans la racine que dans les parties vertes, cette prépondérance relative sur le rapport des poids humides est la conséquence de l'état d'hydratation, environ double de celui de la racine, pour un même poids dans la partie verte.

Une semblable prépondérance de la racine n'existe pas nécessairement dans d'autres espèces. Elle joue certainement un rôle important dans la nutrition de la plante actuelle, en tant que cette nutrition a lieu avec le concours des matériaux du sol.

2° En comparant les Tableaux I et II, on constate à première vue que la perte de poids de la racine, c'est-à-dire l'évaporation de l'eau qu'elle renferme, rapportée au même poids de matière (100), suit une marche plus lente que celle des portions vertes : ce qui s'explique, en raison de cette circonstance que la racine présente, sous le même poids, une surface beaucoup plus petite que les feuilles de la plante. La perte de poids de la racine est quatre fois aussi lente à peu près, pendant les 54 pre-

mières heures. Toutefois, si l'on rapportait cette perte à un poids identique de chacune des deux fractions, l'eau évaporée dans ce temps représenterait à peu près le même poids absolu.

3° A la fin de cette époque, d'ailleurs, la dessiccation des parties vertes est presque complète (plus des $\frac{5}{6}$ de la limite); tandis que celle de la racine n'est pas encore arrivée à moitié. Aussi les parties vertes ont-elles atteint la limite de leur dessiccation à froid au bout d'une centaine d'heures; tandis que, pour les racines, la limite de dessiccation n'était pas encore réalisée au bout de 160 heures. Cependant, la marche en est également asymptotique.

4° La dessiccation poursuivie pendant 22 jours, à froid, laissait subsister une fraction centésimale d'eau éliminable à 110°; fraction relative presque identique dans les parties vertes (8,2 centièmes) et dans la racine (7,0).

5° En tout cas, ces observations conduisent à une même conclusion pour la racine et pour les feuilles, en ce qui touche les deux formes distinctes, sous lesquelles l'eau est retenue par la plante, savoir :

Une fraction principale, éliminable à l'air libre par dessiccation spontanée à froid;

Et une fraction plus étroitement combinée, éliminable seulement à l'étuve, par une élévation plus considérable de température.

6° Les rapports $\frac{\Delta x}{\text{A} - x}$ observés avec les racines offrent une marche un peu différente de celle observée avec les parties vertes, aux mêmes époques. Cependant, au début, ils manifestent de même un maximum; sans doute à cause de la présence d'un petit excès d'eau à la surface. Mais ensuite ils diminuent; puis, au lieu de demeurer presque constants pendant un certain temps, comme il arrive pour les parties vertes, ces rapports pour les racines semblent éprouver un accroissement lent, presque régulier.

7° Si l'on construit la courbe caractéristique des pertes de poids de la racine, cette courbe paraît également tendre vers une asymptote, d'après les remarques précédentes. Mais, en raison de la variation plus accentuée des Δx, ladite courbe, supposée logarithmique, devrait être d'une forme plus compliquée que celle qui répondrait à une simple proportionnalité entre la perte éprouvée à chaque instant et la quantité d'eau existante au même moment; dans le calcul, on serait donc obligé d'introduire un plus grand nombre de coefficients. Il en résulte que la réversibilité des phénomènes est sans doute soumise à des conditions plus compliquées, qui tiennent à la structure propre de la racine.

III.

Passons à l'étude de la plante totale, feuilles, tiges et racines réunies, après avoir éliminé la terre adhérente, aussi bien et aussi rapidement que possible, mais sans aucun lavage. La plante sur laquelle on a opéré pesait 330^{g},5. On a réduit les résultats en centièmes pour plus de clarté.

Tableau III. — *Pertes de poids successives à la température ordinaire : plante totale.*

Dates.	Durée.	Intervalle.	Perte de poids en centièmes.	$\frac{\Delta x}{A - x}$ par heure.
	h cent			
21 juil. $11^h 45^m$....	5,83	 5,83	 6,8	 0,039
		... 15,7		
22 »	21,5		15,4	 0,025
		 8,6		
22 »	30,1		18,7	 0,023
		... 15,7		
23 »	45,8		23,3	 0,022
		 8,2		
23 »	54,0		25,4	 0,027
		... 16,25		
24 »	70,25		27,9	 0,023
		 7,25		
24 »	77,5		29,3	 0,042
		... 17,9		
25 »	95,4		31,2	 0,032
		 6,5		
25 »	101,9		32,0	
		... 17,7		
26 »	119,6		32,65	
		... 28,4		
27 »	148,0		33,5	
		... 18,6		
28 »	166,0		33,0	
		 8,0		
28 »	174,0		33,0	
12 août..........	526		34,3	

Limite admise à froid (après 6 jours)......... 33,5

On observe une perte nouvelle, dans une étuve à 110° : 8,3 pour 100 du poids de la matière séchée à froid, soit pour le poids initial...... 5,5

Perte totale.............................. 39,0

On a donc :

Matière séchée à froid...................... 66,5

A 110°.................................. 61,0

1° Les pertes centésimales de la plante totale, au début, représentent un peu moins de la moitié de celles des parties vertes, prises isolément; un peu plus à la fin: résultat conforme à ce que les Tableaux I et II permettaient de prévoir.

2° L'existence d'une limite de dessiccation à froid est nettement marquée, comme avec les parties vertes. Ce résultat devait être également prévu, l'évaporation plus active pour les parties vertes servant de régulatrice à celle des racines, qui leur restituent à mesure une portion de l'eau évaporée.

3° Il existe également deux états distincts de l'eau, l'un évaporable à froid, l'autre à chaud.

4° Les valeurs de $\frac{\Delta x}{A - x}$ accusent toujours un maximum initial; plus tard, elles suivent une marche moyenne assez régulière. Elles peuvent être représentées par une courbe logarithmique; c'est-à-dire qu'il y a proportionnalité sensible entre la quantité d'eau évaporée à chaque instant et la quantité d'eau actuellement présente et évaporable. La perte d'eau n'est donc pas réversible dans ces conditions, ainsi qu'il a été expliqué plus haut.

Pour compléter cette étude, il paraît utile de comparer les résultats du Tableau III (plante totale), avec ceux des Tableaux I et II; en admettant que le rapport de poids entre les parties vertes et la racine dans la plante III, telle qu'elle a été tirée de terre (rapport qui n'a pas pu être déterminé, en raison de la nature même de l'expérience), soit le même que celui de la plante partagée en deux, pour les mesures des Tableaux I et II.

On est autorisé à faire cette comparaison, parce que toutes les déterminations ont été exécutées parallèlement, dans le même lieu, les mêmes jours, et aux mêmes intervalles.

Tableau III *bis*. — *Pertes de poids successives pendant la dessiccation à la température ordinaire : plante totale comparée à ses parties.*

Dates.	Plante totale (100).	Tige et feuilles 22,35.		Racines + 77,65.		Somme = 100.
21 juillet	6,8	4,3	+	3,65	=	7,95
22 »	15,4	8,7	+	7,7	=	16,4
»	18,7	9,95	+	9,3	=	19,2
23 »	23,3	11,3	+	10,6	=	21,9
»	25,4	11,9	+	14,2	=	26,1
24 »	27,9	12,6	+	17,0	=	29,6
»	29,3	12,8	+	17,5	=	30,3
25 »	31,2	13,0	+	20,9	=	33,9
»	32,0	13,1	+	21,8	=	34,9
26 »	32,65	13,0	+	22,7	=	35,7
Limite à froid	33,5	13,2	+	23,7	=	36,9
Limite à 110°	39,0	13,9	+	27,6	=	41,5

La concordance est aussi grande qu'on pouvait l'espérer, pour des échantillons qui ne sauraient être tout à fait identiques dans des essais de cette nature.

Il en résulte que chacune des fractions isolées de la plante diminue de poids par dessiccation spontanée, avec une vitesse et suivant une proportion à peu près pareille, c'est-à-dire de même que lorsque ces fractions sont réunies dans un même ensemble par les communications capillaires et autres entre les parties vertes et la racine.

IV.

Pour compléter cette étude, on a examiné la dessiccation de la même plante, en laissant les racines entourées d'une certaine quantité de la terre où elle s'était développée. A cet effet, on détachait rapidement la terre, en l'ameublissant, de la motte adhérente : plante et terre étaient pesées séparément ; puis on rassemblait aussitôt la terre encore humide autour des racines et le tout était déposé dans une large capsule.

Voici le Tableau relatif à la dessiccation de la terre :

Tableau IV. — *Pertes de poids successives, à la températur[illegible] ordinaire. Terre végétale répondant aux expériences pr[illegible]cédentes : 217g.*

Dates.	Durée.	Intervalle.	Perte de poids en centièmes.	$\frac{\Delta x}{A - x}$ par heure.
	h cent			
21 juil. 2h30m....	3,33	 3,33	0,92	0,02[illegible]
		... 15,8		
22 »	19,15		3,6	0,0[illegible]
		 8,6		
22 »	27,7		4,8	0,0[illegible]
		... 15,8		
23 »	43,5		6,7	0,0[illegible]8
		 8,0		
23 »	51,5		7,8	0,028
		... 16,2		
24 »	67,7		9,7	0,030
		 7,7		
24 »	75,0		10,6	0,050
		... 17,9		
25 »	92,9		11,9	0,050
		 6,5		
25 »	99,4		12,4	0,023
		... 17,9		
26 »	117,3		12,6	
		... 28,2		
27 »	145,5		12,8	
		... 26,0		
28 »	173,4		12,5	
		Limite admise à froid........	12,6	

La terre séchée à froid pendant un temps prolongé perdait ensuite 3 centièmes de son poids dans une étuve à 110°, ce qui répondrait pour la terre initiale à 2,6 centièmes; soit, en tout, 15,2 centièmes d'eau éliminable.

Les valeurs de $\frac{\Delta x}{A - x}$ sont peu régulières, l'état de divi-

sion des parcelles de terre s'opposant à la solidarité de leur dessiccation, c'est-à-dire à l'établissement d'une valeur moyenne.

Tableau IV *bis*. — *Pertes de poids successives à la température ordinaire.*

Plante entière avec terre : plante 298^g,1 ; terre 460^g,5 ; total 758^g,6 : soit plante 39,3 ; terre 60,7 pour 100.

Dates.	Durée.	Intervalle.	Perte de poids en centièmes.	$\frac{\Delta x}{A - x}$ par heure.
	h cent			
21 juillet.........	5,9	5,9	2,1	0,022
		15,8		
22 »	21,7		6,3	0,020
		8,5		
22 »	30,2		7,0	0,008
		15,6		
23 »	45,8		9,1	0,014
		8,2		
23 »	54,0		10,0	0,013
		16,2		
24 »	70,2		12,2	0,023
		7,3		
24 »	77,5		13,4	0,034
		17,9		
25 »	95,4		14,5	0,016
		6,5		
25 »	101,9		15,2	0,04
		17,7		
26 »	119,6		16,2	0,03
		25,1		
27 »	144,7		17,4	0,03
		21,3		
28 »	166,0		17,7	
12 août, total			21,3	

Ici la limite de la dessiccation n'est atteinte qu'au bout d'un temps beaucoup plus long, à cause du défaut d'homogénéité. Aussi les valeurs $\frac{\Delta x}{A - x}$ sont-elles peu régulières.

En effet, la marche du phénomène ainsi observé est peu régulière, ce qui était à craindre pour un système aussi hétérogène ; la dessiccation de la plante et celle de la terre n'ayant pas lieu en vertu d'un même processus corrélatif. L'épaisseur de la couche de terre s'oppose d'ailleurs à une action uniforme, l'évaporation ne s'y produisant guère qu'à la surface. La dessiccation d'un semblable système, constitué par l'assemblage artificiel de la plante avec une masse limitée de terre, ne saurait d'ailleurs être assimilée à celle d'une plante enracinée dans un sol naturel indéfini.

Il paraît cependant intéressant, ne fût-ce que comme contrôle, de comparer la somme des pertes de poids observées avec la terre et la plante séparées, avec les pertes observées sur l'ensemble ; les expériences ayant eu lieu au même lieu et aux mêmes époques pour les trois systèmes, ainsi que pour les systèmes étudiés dans les paragraphes précédents.

Tableau IV *ter*.

1° Ensemble : plante $298^g,1$ + terre $460^g,5 = 758^g,6$; c'est-à-dire

Plante..................	39,3
Terre...................	60,7

pour 100 parties ;

2° Terre isolée : 217^g ;

3° Plante isolée : $330^g,5$ (voir Tableau III).

Dates.	Pertes de poids. Plante + terre = 100.	Plante seule = 39,3.		Terre = 60,7.		
21 juillet.............	2,1	2,7	+	0,6	=	3,3
22 »	6,3	6,1	+	2,1	=	8,2
»	7,0	7,4	+	2,9	=	10,3
23 »	9,1	9,2	+	4,1	=	13,3
»	10,0	10,0	+	4,7	=	14,7
24 »	12,0	11,0	+	5,9	=	16,9
»	13,4	11,6	+	6,4	=	18,0
25 »	15,5	12,2	+	6,1	=	18,3
12 août, total........	21,3	13,2	+	7,5	=	20,7

On voit que la présence de la terre autour des racines ralentit notablement l'évaporation; ces racines retenant l'eau du sol, sans la transmettre immédiatement aux parties vertes. Cependant, l'écart ne surpasse pas le quart de la quantité d'eau totale, sauf aux premiers moments. Mais cet écart ne modifie guère la limite de la dessiccation, opérée à la température ordinaire dans les conditions des essais.

V.

En résumé, la déperdition de l'eau et la dessiccation spontanée, à la température ordinaire, des végétaux de l'ordre de ceux étudiés dans le présent Mémoire, s'accomplissent en quelques jours et tendent vers une limite, suivant une loi de proportionnalité au poids de l'eau éliminable qui subsiste à chaque instant dans la plante. Cette loi est celle d'un phénomène irréversible.

Une autre fraction d'eau reste sensiblement fixée dans la même plante à la température ordinaire. Pour les conditions de temps observées, cette eau ne s'élimine guère que sous l'influence d'une température notablement plus élevée.

En effet la proportion d'eau contenue dans une plante vivante varie incessamment au cours de la végétation, en raison des effets inverses de l'évaporation par les parties aériennes et de l'absorption de l'eau par les racines; sans parler des phénomènes accidentels de la pluie et de l'arrosage. L'état hygrométrique normal d'une plante oscille donc entre certaines limites, sans qu'elle paraisse souffrir. Cet état varie d'ailleurs incessamment, quoique d'une façon plus lente, par le fait même de son développement biologique et de la production de ses organes normaux, au cours des périodes de foliation, floraison, fructification, etc.

On voit par là que la réversibilité des phénomènes d'hydratation dans les êtres vivants n'est pas simple. Elle

s'accomplit cependant constamment, au cours de leur existence, tant que les tissus conservent leur vitalité. Mais elle est subordonnée à des mécanismes plus compliqués que ceux qui obéissent à des lois physico-chimiques simples. En effet, il résulte de ces observations que l'eau éliminée à froid ne peut plus être restituée à la plante en égale proportion, par le contact d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau non saturée.

Cependant, tant que la perte ne dépasse pas certaines proportions et que la durée n'en est pas trop prolongée, l'expérience des horticulteurs montre que la plante conserve encore la faculté de reprendre l'eau perdue, sous l'influence des arrosages artificiels ou naturels (pluie). Mais c'est à la condition de faire intervenir l'eau liquide; ou bien encore l'eau liquéfiable au contact de la plante dans une atmosphère saturée, comme il arrive lors du refroidissement nocturne, qui détermine la précipitation de la rosée.

L'eau liquide est d'ailleurs efficace, soit qu'elle soit déposée directement à la surface des feuilles, soit qu'elle mouille et pénètre le sol, de façon à y être puisée ensuite par les racines, qui la transmettent aux parties extérieures du végétal : parties vertes dans les plantes phanérogames; parties blanches, grises ou diversement colorées dans les cryptogames.

Ainsi la réversibilité d'hydratation, entre les états d'une plante ayant subi un commencement de dessiccation et les états d'une plante saine, ne s'exerce guère que si l'eau possède ou prend l'état liquide au contact de la plante; et elle est subordonnée à cette condition que les fonctions biologiques n'aient pas été altérées trop profondément, à la suite des modifications chimiques apportées aux tissus vivants par une dessiccation poussée trop loin, ou trop prolongée. *A fortiori* le retour à l'état normal est-il impossible dans une plante où toute vitalité a été anéantie par

une élévation de température suffisante. On voit que la réversibilité en question ne saurait être définie par une relation de proportion pondérale simple et unique; car elle dépend de la constitution physiologique des organes et des réactions complexes exercées entre les matières qui forment les tissus des êtres vivants.

Je poursuis l'étude de ces phénomènes, celle de leur gradation, de la diminution qui peut en résulter dans la vitalité des végétaux et, plus particulièrement l'étude des limites au delà desquelles une plante desséchée cesse d'être susceptible de reviviscence; ils méritent d'être approfondis sur différentes espèces et dans différentes conditions de vitalité, déterminées par l'intervention des agents extérieurs et des substances introduites au sein de la terre et au sein des végétaux. De tels phénomènes sont également intéressants pour les théories biologiques, d'ordre physico-chimique, et pour le développement et l'utilisation agricole et industrielle des récoltes de toute nature.

RECHERCHES SUR LES ÉCHANGES GAZEUX ENTRE L'ATMOSPHÈRE ET LES PLANTES SÉPARÉES DE LEURS RACINES ET MAINTENUES DANS L'OBSCURITÉ;

PAR M. BERTHELOT.

I.

Ces recherches ont été exécutées simultanément avec l'étude de l'émission de la vapeur d'eau par les plantes.

Elles ont porté sur des espèces de graminées, appartenant surtout au groupe *Festuca*, regain de prairies fauchées en septembre 1903 : les inflorescences y ont eu peu d'importance. La coupe a été entassée toute fraîche dans une meule, recouverte d'une bâche imperméable, qui la préservait à la fois de la pluie et s'opposait à l'évaporation :

conditions comparables jusqu'à un certain point à celles de la conservation d'une récolte en silos. La masse n'était pas comprimée, autrement que par son propre poids. Pour recueillir les gaz, on a introduit au sein de cette masse, et vers son centre, à une distance de $0^m,80$ environ, comptée depuis la paroi latérale, et à $0^m,20$ depuis le sol, un tube de verre horizontal, relié lui-même avec un aspirateur extérieur.

L'aspiration était très lente, de façon à n'entraîner que les gaz situés au centre, ceux-ci étant remplacés à mesure par les couches les plus voisines, sans appel brusque de l'air environnant. Le volume total des gaz ainsi aspirés était déterminé par celui de l'eau écoulée de l'aspirateur. Il était calculé de façon à représenter environ 20 fois le volume des capacités de petite dimension (40^{cm^3} à 50^{cm^3}) destinées à fournir les gaz destinés aux analyses volumétriques. Dans celles-ci a on dosé l'acide carbonique, l'oxygène et l'azote. Tous ces gaz sont réputés saturés de vapeur d'eau, ce qui ne change rien à leurs rapports de volume. On a corrigé d'ailleurs les volumes de cette quantité.

Dans des essais spéciaux, on vérifiait l'alcalinité ou l'acidité des gaz intérieurs; on y titrait l'ammoniaque; on y pesait l'acide carbonique, de façon à contrôler les résultats de l'analyse volumétrique des gaz.

A cet effet, on a disposé sur le trajet des gaz aspirés, à partir du tube d'aspiration :

1° Une éprouvette de 40^{cm^3} à 50^{cm^3}, placée de façon à pouvoir être détachée, bien entendu après clôture des tubes de caoutchouc destinés à la circulation des gaz. On la transporte aussitôt et on l'amène sur la cuve à mercure pour en faire l'analyse volumétrique.

2° Un petit tube, jaugeant 4^{cm^3} à 5^{cm^3}, contenant environ 1^{cm^3} de teinture de tournesol sensible. On s'assurait à la fin du passage des gaz si la teinture avait viré au bleu (ammoniaque); ou bien à une teinte rouge franche plus

accentuée que celle déterminée par l'acide carbonique. La présence de l'ammoniaque pouvait d'ailleurs être recherchée ensuite, en faisant bouillir la liqueur avec un petit grain de potasse.

3° Un petit tube renfermant 2^{cm^3} d'acide sulfurique étendu, très exactement mesuré et titré, et dont la variation de titre accusait l'ammoniaque à $\frac{1}{150}$ de milligramme près. Pour cette recherche on opérait sur 3^l à 4^l de gaz.

4° Un appareil dessiccateur, formé par l'association d'un tube renfermant de l'acide sulfurique bouilli SO^4H^2, et un tube contenant de la ponce sulfurique.

5° Un tube analogue à celui de Liebig, contenant de la potasse concentrée, destinée à absorber l'acide carbonique, et suivi d'un tube rempli de petits fragments de chaux sodée, de façon à en absorber les dernières traces et à dessécher les gaz sortants. On pèse ainsi l'acide carbonique contenu dans 3^l à 4^l de gaz : ce qui vérifie l'analyse volumétrique. Mais les chiffres observés par cet artifice risquent d'être un peu faibles, un volume sensible de l'air environnant risquant d'être aspiré, surtout sur la fin de l'expérience, si la marche de l'aspirateur n'est pas extrêmement lente.

6° Un aspirateur constitué par un écoulement d'eau.

Disons enfin qu'au cours des expériences, on a mesuré les températures suivantes, lors de chaque prise de gaz, savoir :

La température intérieure de la meule, à l'aide d'un thermomètre placé dans un tube de verre horizontal étroit, le réservoir étant voisin du centre de la masse de plantes;

La température extérieure, à l'aide d'un thermomètre suspendu à l'air libre à côté de la meule, sous un léger abri, qui le préservait de la pluie.

Ces deux thermomètres, vérifiés et comparés, indiquaient le dixième de degré.

II.

Meule couverte. Plantés entassées rapidement, sans compression, au fur et à mesure de la coupe, le 30 septembre 1903.

Poids des plantes humides : 146kg renfermant 68,3 centièmes d'eau éliminable à 110° et 31,7 de matière fixe à cette température.

Diamètre de la meule : 1m,80. Hauteur au centre : 0m,50. Forme à peu près cylindrique.

On prend chaque fois la température centrale dans la masse, T', et la température de l'air ambiant à côté, T.

1er octobre.

	1re prise, 10h matin. T = 20°,5; T' = 37°.		2e prise, 3h 45m soir. T = 18°,5; T' = 39°.	
	Gaz : en centièmes du volume.			
CO² :	1,2	20,7	2,1	21,0
O :	19,5		18,9	
Az :	79,3		19,0	

2 octobre.			3 octobre. 1re prise. T = 16°,5; T' = 40°,5		3 octobre. 2e prise.	
CO² :	2,3	21,6	2,8	20,7	2,4	20,5
O :	19,3		17,9		18,1	
Az :	78,4		79,3		79,5	

Dans chacune de ces prises on a constaté l'absence totale de gaz combustibles. A cette fin, on a procédé en ajoutant au mélange, privé d'acide carbonique, un volume déterminé de gaz tonnant (vérifié à l'avance). Dans ces conditions, l'oxygène du gaz initial était toujours suffisant pour brûler les gaz combustibles, s'il y en avait eu. Après l'explosion on a pris soin d'ailleurs de vérifier la diminution exacte du volume, l'absence d'acide carbonique et le volume du gaz oxygène résiduel.

5 octobre.

T = 16°; T′ = 44°

CO^2 :	5,0	21,6
O :	16,6	
Az :	78,4	

Gaz combustible, néant.

A ce moment $2^{kg},7$ de matière ont été prélevés dans la partie centrale; puis distillés avec de l'eau, en procédant par distillations successives, fractionnées systématiquement suivant ma méthode ordinaire, laquelle permet, comme je l'ai montré ailleurs, d'isoler $0^{g},10$ d'alcool dans 1^{l} d'eau. Cette opération a fourni seulement $0^{cm^3},2$ d'un liquide séparable du dernier fractionnement (qui avait fourni 1^{cm^3} environ) par une addition de CO^3K^2 cristallisé. Cette petite quantité n'a même pas paru être de l'alcool pur.

6 octobre.

T = 17°; T′ = 50°.

CO^2	10,8	21,7
O	10,9	
Az	78,3	

Pas de gaz combustible.

as trace d'AzH^3 dans les gaz.

7 octobre.

T = 17°,5; T′ = 53°.

16,6	22,6
6,0	
77,4	

Mêmes vérifications.

8 octobre.

T = 21°; T′ = 49°,5.

19,4	22,4
3,0	
77,6	

Mêmes vérifications.

10 octobre.
$T = 21°,5$; $T' = 39°$.

	17,9	23,1
	5,0	
	76,9	

Mêmes vérifications.

A ce moment la meule affaissée était réduite à une hauteur de 25^{cm}.

12 octobre.
$T = 13°,5$; $T' = 29°$.

CO^2	8,5	22,4
O	13,9	
Az	77,6	

13 octobre.
$T = 14°$; $T' = 25°$.

14 octobre.
$T = 14°$; $T' = 23°$.

CO^2	2,1	20,8
O	18,7	
Az	79,2	

Ni gaz combustible; ni AzH^3.

16 octobre.
$T = 12°$; $T' = 19°$.

CO^2	2,9	20,2
O	17,3	
Az	79,8	

19 octobre.
$T = 10°$; $T' = 16°$.

	1,7	20,0
	18,3	
	80	

Ni gaz combustible; ni AzH^3 dans les gaz; ni alcool dans la matière distillée avec de l'eau. Cette dernière opération fournit un peu d'ammoniaque.

J'ajouterai, pour compléter ces observations, que les essais de contrôle exécutés avec du foin, bien desséché au contact de l'air préalablement à sa mise en meule, n'ont fourni dans les gaz que des traces d'acide carbonique, et

une dose d'oxygène à peu près normale; le tout sans dégagement de chaleur sensible; ce à quoi l'on pouvait s'attendre.

III.

Ces expériences mettent en évidence un certain nombre de phénomènes, caractéristiques par leur nature et par leur enchaînement.

1° *Chaleur produite.* — En premier lieu, au sein de la masse humide des herbes entassées, il se développe des réactions chimiques, attribuables en partie à des influences de ferments et d'agents microbiens. De là résulte un dégagement de chaleur notable, et qui va d'abord en croissant, jusqu'à atteindre, au bout d'une semaine, une température de 53°. Cette température était supérieure à celle du milieu ambiant, qui a oscillé entre 17° et 21°.

La présence dans la masse d'une proportion d'eau libre ou combinée, s'élevant à 68,2 centièmes, a empêché cette élévation de température de dépasser une certaine limite.

Cependant les choses pourraient se passer autrement, si la meule n'était pas protégée par une bâche imperméable contre l'évaporation spontanée. Dans ce cas une portion de la chaleur engendrée au début, au lieu de se perdre par rayonnement, conductibilité et contact de l'air, aurait servi à produire de la vapeur d'eau, dissipée à mesure dans l'atmosphère, et la masse totale aurait diminué, par l'effet d'une dessiccation partielle. Or ces phénomènes permettraient à la chaleur développée ultérieurement par les réactions intérieures, d'élever davantage la température du restant, ce qui serait susceptible d'activer ces réactions, suivant une loi très générale.

Les oxydations, en particulier, devenues plus énergiques, auraient à leur tour développé plus de chaleur et, par suite, une température de plus en plus haute. On sait

que les phénomènes ainsi accélérés peuvent aboutir à l'inflammation spontanée des meules. J'ai déjà insisté sur cet ordre d'effets et sur leur mécanisme (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. II, 1894, p. 430).

Quoi qu'il en soit, les phénomènes qui provoquent un tel dégagement de chaleur s'épuisent à la longue, par la destruction même des principes immédiats oxydables et par celle des agents microbiens, ou autres, qui les alimentent. Par suite, la température intérieure de la meule baisse peu à peu, jusqu'à ne différer à peine de celle du milieu ambiant, à la fin de la deuxième semaine.

2° *Analyse des gaz.* — L'analyse des gaz extraits de la masse, aux différentes époques, jette une vive lumière sur les causes du dégagement de chaleur.

En effet, ces gaz ont été trouvés constitués uniquement par un mélange d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote. Ils ne renfermaient ni gaz et vapeurs, alcalins ou acides (autres que CO^2), en dose appréciable sur un volume d'un litre. Ils ne renfermaient non plus ni hydrogène, ni formène, ou autres gaz combustibles, d'après les analyses eudiométiques par combustion.

3° *Rapports entre les gaz.* — Les rapports des trois gaz composants sont caractéristiques.

En premier lieu, le volume relatif de l'azote est le même que dans l'air atmosphérique, au début de l'expérience et à son terme. Dans l'intervalle, il demeure toujours voisin de son chiffre normal, quoique un peu inférieur, sans que l'écart ait dépassé 2,3 centièmes. Cette circonstance paraît exclure la production d'azote libre, aussi bien que celle du gaz ammoniac, dans les conditions de mes expériences.

En second lieu, insistons sur ce fait qu'en dehors de l'azote, les seuls composants observés sont dès lors l'oxygène et l'acide carbonique : la somme de ces deux gaz étant la même que le volume de l'oxygène dans l'air

atmosphérique normal, ou voisine de cette somme. Pour préciser, l'écart n'a pas dépassé 2,3 centièmes, au profit de l'acide carbonique, naturellement.

4° *Échanges gazeux avec l'atmosphère.* — Dans ces conditions, les échanges gazeux entre l'atmosphère et les plantes entassées se rapprochent extrêmement de ceux qui caractérisent la respiration animale : c'est-à-dire que certains des principes immédiats de la plante sont brûlés par l'oxygène, avec production d'un volume sensiblement équivalent d'acide carbonique; le rapport $\frac{CO^2}{O}$ étant voisin de l'unité; ainsi qu'il arrive dans la combustion du carbone libre, ou dans celle des hydrates de carbone, sucres ou celluloses.

Le léger excès en volume d'acide carbonique observé doit être attribué à une trace de fermentation alcoolique ou analogue; trace minime d'ailleurs, car la dose d'alcool isolable par distillation dans plusieurs essais, au cours et à la fin des expériences, a été trouvée toujours excessivement minime : telle par exemple que $0^{g},2$ d'alcool au plus pour plusieurs kilogrammes de plantes.

La combustion d'un peu d'hydrogène, emprunté à la matière organique, en même temps que celle du carbone qui fournit l'acide carbonique, ne peut être également que minime; car elle aurait pour effet, en abaissant la dose d'oxygène demeuré libre, d'élever la dose centésimale de l'azote, dans un volume donné, provenant de l'air atmosphérique. Cependant la chose serait possible, si l'acide carbonique avait été accru au même moment. En tout cas ce phénomène, de même que dans la respiration animale, ne saurait être que fort limité.

Ces résultats ont été contrôlés d'ailleurs, comme il va être dit, par l'analyse élémentaire des matières végétales génératrices.

En somme, les graminées préservées de la dessiccation, et conservéees en l'absence de la lumière, ont présenté

les mêmes phénomènes que les tissus qui subissent l'effet de la respiration animale, c'est-à-dire :

Combustion du carbone, comme s'il était libre, avec production d'un volume d'acide carbonique à peu près égal à celui de l'oxygène éliminé; sans combustion bien notable d'hydrogène, ni développement d'azote libre, ni de gaz hydrogénés.

Ainsi la stabilité relative de l'azote combiné, au sein des principes immédiats de l'économie animale, se retrouve durant la métamorphose des produits végétaux, dans les conditions de mes essais. Ce résultat essentiel va être confirmé par les analyses des matières restantes.

IV.

En effet, établissons le bilan de l'expérience précédente, d'après la déterminatiou du poids initial et du poids final des matières mises en œuvre, et le dosage de leurs éléments, exécuté avec autant de précision qu'en comporte ce genre d'essais, où la comparaison s'opère sur des moyennes.

Poids initial de la meule : 146^{kg}, contenant 31,7 centièmes de matière (séchée à 110°), soit $46^{kg},3$ de matière sèche, la dose des éléments étant

$$C = 20^{kg},5; \quad H = 2^{kg},9; \quad Az = 0^{kg},80; \quad O = 17^{kg},5.$$

Les cendres pesaient $4^{kg},5$.

Poids final : 96^{kg}, contenant 39 centièmes de matière sèche, soit $37^{kg},5$.

La dose des éléments était

$$C = 14^{kg},8; \quad H = 2^{kg},0; \quad Az = 0^{kg},80; \quad O = 12^{kg},5.$$

Les cendres pesaient $7^{kg},3$.

Il résulte de cette dernière mesure que les matériaux de la meule, en s'affaissant sur le sol à l'état humide, lui

ont emprunté, soit par dissolution, soit par adhésion purement mécanique : $2^{kg},8$ de matière minérale.

Au contraire, les éléments hydrocarbonés ont perdu de leur poids,

$$C = 5^{kg},7; \quad H = 0,9; \quad Az = 0,0; \quad O = 5,0;$$

en tout $11^{kg},6$: soit 25 centièmes du poids initial.

Cette perte est attribuable surtout à la combustion interne, produite au commencement de l'expérience; quoiqu'une certaine dose de matière ait pu disparaître en se dissolvant au sein de l'eau excédente, qui s'est infiltrée dans le sol.

Le rapport C : H entre les éléments disparus ne diffère pas beaucoup de 6 : 1, correspondant à la composition des hydrates de carbone; toutefois, il le surpasse un peu. La combustion de l'hydrogène aurait dû exiger 7,2 d'oxygène. Or les plantes n'ont fourni que 5,0; le surplus a dû être emprunté à l'atmosphère : ce qui coïncide avec les observations faites plus haut dans l'analyse des gaz.

Examinons de plus près les chiffres obtenus dans les analyses précédentes.

L'état initial répond à la composition centésimale suivante :

$$\begin{aligned} C &= 49,2 \\ H &= 6,9 \\ Az &= 1,9 \\ O &= 42,0 \end{aligned}$$

composition voisine de celle que j'ai trouvée précédemment pour une graminée analogue, je veux dire pour les feuilles de blé, le 12 juin 1883 (*Chimie végétale et agricole*, t. II, p. 278) et pour diverses matières du même ordre.

L'état final répond à

$$\begin{aligned} C &= 49,2 \\ H &= 6,7 \\ Az &= 2,6 \\ O &= 41,5 \end{aligned}$$

Le rapport entre le carbone et l'hydrogène a peu varié ; mais l'azote s'est accru en centièmes, son poids absolu n'ayant pas varié, tandis qu'une partie du carbone et de l'hydrogène ont été brûlés.

Enfin la composition de la matière disparue dans la combustion répond aux rapports suivants

$$\begin{aligned} C &= 49{,}2 \\ H &= 7{,}7 \\ Az &= 0{,}0 \\ O &= 43{,}1 \end{aligned}$$

la combustion ayant été plus forte sur le carbone que sur l'hydrogène, ainsi qu'il vient d'être dit.

Précisons davantage les rapports atomiques qui ont présidé à ces transformations, conformément à la méthode de calcul et de comparaison développée dans le second volume de ma *Chimie agricole et végétale*.

Nous retrancherons de l'hydrogène $\frac{1}{8}$ du poids de l'oxygène, ce qui répond aux proportions de l'eau ; plus les $\frac{3}{14}$ du poids de l'azote, ce qui répond à la composition de l'ammoniaque, ainsi qu'à celle des corps amidés qui en diffèrent par les éléments de l'eau. Nous aurons ainsi

État initial.	État final.	Éléments disparus.
$6{,}9 - 5{,}2 - 0{,}2 = 1{,}5$	$6{,}7 - 5{,}2 - 0{,}2 = 1{,}3$	$7{,}7 - 5{,}4 = 2{,}3$

Divisons le poids du carbone par son poids atomique, et rapportons le résultat à 6 atomes de carbone, nous aurons :

État initial.	État final.	Éléments disparus.
$C^6H^{2.1}$	$C^6H^{1.9}$	$C^6H^{3.3}$

Nous constatons d'abord que la matière organique, tant au début qu'à la fin de l'expérience, renfermait un excès d'hydrogène sur les proportions des hydrates de carbone. L'excès surpasse d'ailleurs celui attribuable aux erreurs d'expérience.

Ce résultat paraît d'ailleurs fort général ; car il a été

observé dans la plupart des analyses rapportées au Tome II de la *Chimie végétale et agricole* (t. II, p. 191 et suivantes). Il indique que les hydrates de carbone sont associés dans les plantes avec des matières grasses et résineuses, beaucoup moins riches en oxygène que la cellulose et la glucose. Mais cet excès d'hydrogène a brûlé dans les expériences actuelles en proportion plus forte que le carbone.

Revenons maintenant à l'azote; il donne lieu à des remarques intéressantes. En effet, cet élément n'a pas varié sensiblement au cours de la combustion lente opérée avec une des expériences; résultat vérifié d'ailleurs par l'absence de dégagement d'azote libre et de gaz ammoniacaux.

Ce résultat concorde avec les observations faites en général dans les études de chimie physiologique sur les transformations des aliments azotés au sein de l'économie animale. On sait en effet que les composés azotés éprouvent une sorte de dégradation, de simplification successive, laquelle aboutit à des principes immédiats renfermant un nombre d'atomes de carbone de plus en plus réduit, et finalement à l'urée.

Quelque chose d'analogue apparaît au cours des expériences que je viens de décrire.

En effet, cette dégradation se traduit, comme je vais le montrer, par deux caractères : D'une part la manifestation de son terme extrême, c'est-à-dire la formation d'une certaine dose de carbonate d'ammoniaque;

D'autre part la transformation d'une partie notable des principes azotés insolubles, constituant les composés les plus condensés, en composés solubles.

Commençons par exposer les faits relatifs à la simplification ultime. Ils ont été observés en soumettant la masse végétale à des distillations méthodiques, en présence d'une grande quantité d'eau, et en opérant exactement comme pour l'extraction de petites doses d'alcool. J'ai reconnu aussi, non sans surprise, que l'on arrive à extraire, sans

jamais élever la température au-dessus de 100°, lamelles cristallines constituées par du *carbonate niaque pur,* lequel passe en tête des distillatio

Voici le détail de cette expérience.

$6^{kg},15$ d'herbe provenant de la meule étudiée ont été pesés le 21 octobre 1903 et délayés avec dans la chaudière d'un alambic de cuivre étai distillé à feu très doux, lentement, de façon à 2^{l} d'eau en 3 heures. Cette eau ne contenait pas furfurol. Les deux litres d'eau ont été redistillé serpentin ascendant, de façon à récolter seulemen tions les plus volatiles, soit 200^{cm^3} de liqueur un line, surnagée par quelques fines gouttelettes oléa Ce liquide possédait une odeur désagréable.

On a redistillé de nouveau ces 200^{cm^3}, de recueillir 10^{cm^3}. Les premières parties ont formé tube de verre même du refrigérant, des cristaux été isolés avec précaution et examinés : c'était d nate d'ammoniaque pur.

D'autre part les derniers liquides obtenus distillations ont été neutralisés par l'acide chlor étendu ; ce qui a fourni en définitive près de 3^{g} hydrate d'ammoniaque cristallisé, dont la comp été vérifiée par une analyse complète.

Celle-ci a donné

$$\begin{aligned} Cl &= 65,8 \\ Az &= 25,8 \\ H &= 7,3 \\ C &= 0,4 \\ \hline & 99,3 \end{aligned}$$

Le sel était donc à peu près exempt d'autre a latil carboné.

A fortiori, a-t-on obtenu de l'ammoniaque l distillant les produits végétaux délayés dans une quantité d'eau, avec un peu de potasse.

Observons ici que cette ammoniaque, pas plus

carbonate, ne préexistait pas dans les matières employées, à la température ordinaire, sauf à l'état de traces. Elle a été engendrée par la réaction de l'eau ou mieux encore des sels alcalins végétaux sur les composés amidés formés au cours de la fermentation.

Les produits d'une décomposition moins avancée peuvent être mis en évidence par la comparaison des corps azotés dissolubles par l'eau, qui existent dans l'herbe fraîche et dans l'herbe altérée, au cours des expériences.

A cet effet, on a pris un poids d'herbe fraîche, en nature, égal à 45g, renfermant 29,7 centièmes de matière sèche (d'après une dessiccation comparative à 110°), et on l'a traité par 1500g d'eau bouillante, dans des conditions de lixiviations méthodiques. Elle s'est trouvée partagée ainsi en deux fractions, l'une soluble (extrait), l'autre insoluble. Le poids des deux fractions, rapporté à 110°, a été déterminé, ainsi que celui des cendres, de la matière organique et de l'azote, dans chacune d'elles.

On a exécuté les mêmes opérations sur l'herbe de la meule qui avait subi les phénomènes de fermentation. Voici le résumé des résultats obtenus sur 100 parties de matière séchée :

Herbe primitive.			
Matière organique soluble........	11,9	renfermant	Az = 0,29
» insoluble......	79,2	»	Az = 1,79
			2,08
Herbe fermentée.			
Matière organique soluble........	11,6	renfermant	Az = 0,63
» insoluble......	73,4	»	Az = 1,02
			1,65

On a vu que l'azote total avait été conservé sensiblement, d'après les analyses exécutées sur les matières qui n'ont pas été soumises à l'action prolongée des évaporations pendant l'ébullition de l'eau. Mais cette dernière opération fait perdre de l'ammoniaque, principalement sous forme de carbonate, d'après ce qui précède et il résulte

des chiffres ci-dessus que cette perte s'est élevée à 0,43 dans les conditions des expériences.

Les chiffres précédents montrent en outre que la dose de l'azote dans les composés solubles a triplé, bien que le rapport entre la fraction de matière organique soluble et la fraction insoluble n'ait été modifié que faiblement.

En somme, sous l'influence de la fermentation, un cinquième de l'azote aurait été changé en amide, décomposable par l'action prolongée de l'eau bouillante en ammoniaque libre ou carbonatée; tandis qu'une dose à peu près égale aurait passé de l'état de composé insoluble en composés solubles moins condensés, mais plus stables que les précédents.

Ces résultats concourent à rapprocher la transformation des principes immédiats végétaux, accomplie en dehors de la lumière, avec celle des principes immédiats animaux. Dans les deux cas, on observe à la fois, je le répète :

Une production de chaleur considérable;

Une absorption d'oxygène;

Une combustion de carbone prédominante;

Une production d'acide carbonique, sous un volume voisin de celui de l'oxygène absorbé;

Enfin l'absence de dégagement d'azote libre;

Et une transformation des principes azotés, qui tend à en simplifier la condensation et à les rapprocher de l'état du carbonate d'ammoniaque, ou de son équivalent, l'urée.

Le parallélisme de ces différents effets mérite au plus haut degré de fixer l'attention. On peut le manifester d'une façon plus piquante, en observant que le fourrage étudié aurait fourni la même quantité de chaleur, c'est-à-dire d'énergie, en vertu de réactions similaires : soit qu'il eût été transformé directement dans les conditions ci-dessus exprimées, soit qu'il eût été consommé pour la nutrition d'un animal herbivore.

QUELQUES OBSERVATIONS RELATIVES A L'ACTION DES VAPEURS DES COMPOSÉS HYDROCARBONÉS SUR LES MICROBES ANIMAUX ET SUR LES INSECTES, ET AU ROLE ANTISEPTIQUE DES AGENTS OXYDANTS-OXYDABLES;

Par M. BERTHELOT.

I

Au cours de mes recherches expérimentales sur la Chimie agricole j'ai eu occasion de faire un certain nombre d'observations sur la destruction des microbes et des insectes nuisibles, et de comparer en particulier leur sensibilité à l'action des vapeurs de différents composés organiques, notamment des carbures d'hydrogène et de leurs dérivés oxygénés, alcools, éthers et aldéhydes. Il me semble opportun de rappeler quelques faits intéressants à cet égard, ainsi que leur interprétation.

On sait que les vapeurs des aldéhydes formique, éthylique, benzylique, campholiques (camphre ordinaire et aldéhydes primaires et secondaires analogues) sont particulièrement efficaces. Il en est de même des carbures benzéniques, toluène et homologues, ainsi que de l'essence de térébenthine, de ses isomères naturels, et des essences de serpolet, de lavande, de thym, etc.

Les observations physiologiques faites dans les laboratoires sont confirmées par l'emploi courant de ces carbures, aldéhydes et essences, dans l'industrie et dans l'économie domestique, pour la conservation des fourrures, lainages et étoffes.

II

Cependant j'ai constaté, non sans quelque surprise, que la même efficacité n'appartient pas à tous les carbures pyrogénés, tels que ceux de l'ordre de la naphtaline.

En particulier, celle-ci, employée à l'état pur et pulvérulent, et mise au contact de matières solides, n'exerce qu'une action microbicide et insecticide presque nulle ou à peu près insignifiante : ce qui est en opposition avec les préjugés régnant à cet égard et avec l'emploi assez général de cette substance dans l'économie domestique. Entre beaucoup de faits observés, je me bornerai à citer les suivants.

Une chambre haute de la station de Chimie végétale de Meudon, en raison de sa situation isolée au sein de l'atmosphère, est devenue un lieu de prédilection, envahi chaque année, à l'automne, par des centaines de diptères et autres insectes de différentes espèces y pénétrant par les fentes et joints des portes et fenêtres, qui ont pris l'habitude d'y déposer leurs œufs, destinés à éclore au printemps suivant. Aucune accumulation de semences végétales, ou de matières spéciales susceptibles de servir d'aliment à ces insectes et microbes, n'est conservée d'ailleurs en cet endroit.

Pour obvier à ces inconvénients, j'avais placé d'avance, au moment voulu, plusieurs centaines de grammes de naphtaline pure et pulvérulente sur toutes les surfaces disponibles de la pièce. Mais je n'ai réussi à obtenir aucun résultat :

Ni à empêcher l'invasion de cette pièce par les insectes, qui pénétraient par toutes les fissures;

Ni à détruire ces insectes, qui n'y périssaient pas à mesure;

Ni à prévenir le dépôt de leurs œufs, ou leur éclosion et le développement ultérieur des larves.

Ce dernier n'a pu être empêché, après plusieurs insuccès annuels, que par l'apposition méthodique de couches de peinture.

La naphtaline est demeurée également impuissante dans des essais faits en d'autres lieux et circonstances pour faire périr les vers et larves vivantes.

Les observations que j'ai faites ont été confirmées depuis leur publication par les communications d'un grand nombre de personnes, qui ont constaté également la coexistence des mites et des teignes, dans des ballots et tissus de laine, avec la naphtaline pulvérulente.

Tout au plus pourrait-on supposer que dans quelques cas l'odeur de la naphtaline, et surtout celle de la naphtaline impure, c'est-à-dire les vapeurs de ses impuretés, aurait écarté certaines bestioles ; ce qui n'a pas eu lieu lors des essais et pour les insectes précédents.

III

Pour nous rendre compte de la différence des effets ainsi observés dans l'action destructrice exercée sur les êtres vivants par différents composés organiques, il paraît nécessaire de faire d'abord quelques distinctions, intéressantes au point de vue des mécanismes susceptibles d'intervenir en Chimie physiologique.

Les agents destructeurs des insectes et des microbes animaux appartiennent à plusieurs catégories différentes, telles que :

Les poisons minéraux, sels de mercure, d'argent, de plomb, composés arsenicaux et antimoniaux, etc., lesquels semblent agir en formant des combinaisons spéciales, impropres à l'entretien de la vie ;

Les gaz et vapeurs asphyxiantes : sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, acide cyanhydrique, etc., lesquels paraissent agir en vertu de mécanismes analogues ;

Les phénols, dont les effets participent à la fois de ceux des corps qui précèdent et de ceux que je vais citer ;

Enfin les agents oxydants ou réducteurs.

Dans ce dernier ordre, ceux-là surtout agissent et agissent souvent à des doses très petites, qui se régénèrent au fur et à mesure de leur réaction même. En raison de cette régénération incessante, ils semblent aux yeux de

l'observateur superficiel opérer en vertu de leur simple présence : phénomènes que Berzélius a désignés sous le nom de *catalytiques*, dénomination ressuscitée en ces derniers temps.

En réalité, leur action a pour pivot la *formation de composés secondaires instables*, et souvent difficiles à isoler, engendrés en vertu d'un équilibre mobile, qui préside à la transformation continue des composés initiaux, à la façon des ferments.

J'ai publié sur cette question une multitude d'expériences. Rappelons-en quelques-unes :

Tel est le cas d'un sel manganeux, servant de pivot à l'oxydation des composés organiques par le permanganate de potasse dans un milieu acide [1]; ou bien encore à la décomposition de l'acide chlorhydrique concentré, avec mise en liberté de chlore sous l'influence de l'oxygène de l'air [2];

Telle aussi la décomposition continue de l'eau oxygénée par une trace d'oxyde d'argent [3];

La transformation continue du cuivre métallique en protoxyde, aux dépens des objets métalliques trouvés dans des fouilles et conservés dans les laboratoires ou dans les musées, lorsque ces objets renferment des traces de chlorures alcalins dissous [4], etc.;

Telle encore l'oxydation bien connue des principes immédiats de l'organisme humain sous l'influence de l'hémoglobine;

Telle la décoloration de la matière subéreuse des bouchons des flacons, constatée dans les laboratoires sous l'influence de diverses vapeurs;

---

(1) Voir mes expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t.
1875, p. 307-308; 7e série, t. IV, 1895, p. 431).

(2) Même Recueil, 6e série, t. XIX, 1890, p. 517.

(3) Même Recueil, 3e série, t. XXI, 1880, p. 164, 170; 7e série, t. X
1897, p. 217 et t. XXIII, 1901, p. 52, 60.

(4) Même Recueil 7e série, t. IV, 1895, p. 551, 554.

Telle l'oxydation de l'indigo sous l'influence de l'essence de térébenthine ([1]), oxydation indépendante de l'action spécifique de la lumière.

La plupart de ces catalyses *ne sont nullement des actions de pure présence;* elles résultent, je le répète, de l'intervention de certains *intermédiaires instables*, qui empruntent l'oxygène à l'air, ou à des corps suroxydés, pour le céder ensuite à d'autres corps suroxydables. J'ai développé à différentes reprises cette théorie et ses applications ([2]).

Elle me paraît s'appliquer également aux actions destructrices des insectes et des microbes animaux, exercées par les aldéhydes et par les carbures benzéniques. J'ai montré que ces derniers en particulier possèdent, comme l'essence de térébenthine, l'aptitude à déterminer l'oxydation de l'indigo (visible presque immédiatement par agitation en solutions très étendues) par l'oxygène de l'air ([3]). Au contraire, la naphtaline pure et les carbures peu actifs analogues ne manifestent pas cette propriété. Ces actions rentrent donc dans les interprétations générales signalées plus haut.

SUR L'ÉTAT DU CARBONE VAPORISÉ;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que les lampes électriques à incandescence renferment un fil de carbone amorphe, obtenu par la calcination d'un filament végétal, et que ce fil porté au rouge

---

([1]) Même Recueil, 5e série, t. LVIII, 1860, p. 426; et *Chimie végétale et agricole,* t. III, p. 476 et 497.

([2]) Voir notamment *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 469 à 478 et p. 505 à 510.

([3]) Même Ouvrage, p. 498; *Ann. de Chim. et de Phys.,* 4e série, t. XII, 1869, p. 154.

blanc, dans le vide, par le courant électrique, fournit une trace de vapeur de carbone, dont la condensation aux parois, poursuivie pendant toute la durée de la lampe, c'est-à-dire pendant 600 à 800 heures, dans la plupart des cas, finit par former, à la surface intérieure de la lampe, un enduit brun, qui en détermine l'obscurcissement graduel. Ce dépôt ne s'opère pas d'ailleurs d'une façon uniforme, ayant lieu surtout dans certaines régions de préférence, soit en raison d'un refroidissement localisé plus prompt, soit de surfaces plus propices. Il m'a semblé de quelque intérêt d'examiner l'état de ce carbone vaporisé à la plus basse température possible et de le comparer avec les états connus du carbone : diamant, graphites divers (1), carbone amorphe.

J'ai joint, à l'étude du carbone vaporisé, celle du carbone qui l'avait fourni : je veux dire, d'une part, celle des fils après une incandescence prolongée et aussi après une courte incandescence; ces actions n'ayant pas dépassé la température relativement modérée et que l'on peut estimer de 1200° à 1500°, mise en jeu dans un éclairage accompli à l'aide d'un courant de 70 à 80 volts, sans pousser la destruction des filaments jusqu'à une volatilisation finale, brusque et presque totale.

Cette réserve est nécessaire; car, dans l'arc électrique, la température est beaucoup plus élevée et le carbone, quel qu'en soit l'état initial, se transforme rapidement en graphite (2), au pôle négatif. La température produite

---

(1) Pour éviter toute confusion, je rappellerai que j'ai réservé, en 1870, le nom de *graphites* aux variétés de carbone susceptibles d'être transformées en oxydes graphitiques correspondants, dont les propriétés indiquent, d'ailleurs, l'existence de plusieurs graphites différents. Cette distinction n'avait pas été faite auparavant, et l'application du même nom à plusieurs variétés de carbone amorphe par Berzélius et Regnault avait donné lieu à beaucoup de confusions et d'équivoques. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, p. 399-403). *Voir* aussi, p. 416, pour le charbon métallique et le charbon de cornue.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, 1870, p. 419. *Voir* aussi MOISSAN (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 779).

par la combustion du carbone dans le dard d'un chalumeau à oxygène pur suffit pour produire le même changement, avec beaucoup moins d'intensité à la vérité ([1]).

I. *Carbone vaporisé.* — Voici comment j'ai opéré : j'ai rassemblé un certain nombre de lampes à peu près épuisées (6 lampes de 10 bougies = 70 volts) et tapissées de carbone condensé, sans avoir subi cependant une destruction totale, accompagnée de températures excessives. J'ai détaché la douille de chaque lampe, j'ai enlevé les portions de filaments inaltérées et, retournant la lampe ovoïde, j'ai versé dans son fond quelques centimètres cubes d'acide azotique monohydraté pur; puis j'y ai incorporé du chlorate de potasse porphyrisé. Le tout a été mis en digestion sur un bain de sable fortement chauffé pendant quelques heures.

J'ai pris soin d'opérer séparément sur les filaments et sur le carbone condensé à la surface intérieure des ampoules.

Une portion de l'enduit carboné s'est dissoute et j'ai pu alors, avec une baguette de verre à extrémité aplatie, détacher le reste de l'enduit et le faire glisser dans le liquide inférieur.

Ce traitement ayant été poursuivi quelque temps, j'ai laissé refroidir le vase, ajouté de l'eau distillée pour diluer l'acide, décanté; puis j'ai introduit de l'eau distillée chaude pour achever de dissoudre le chlorate de potasse inaltéré. Une portion du carbone indissous restait au fond de chaque lampe. J'ai réuni dans un petit matras à fond plat toutes les portions de carbone provenant des lampes sur lesquelles j'opérais ; je les ai encore lavées par décantation. Puis j'ai desséché le tout à l'étude et, après refroidissement, j'ai ajouté de nouvelles doses d'acide azotique monohydraté et de chlorate de potasse. J'ai chauffé au bain-marie. En poursuivant ces traitements, je suis arrivé,

---

([1]) Même recueil, 4e série, t. XIX, p. 418

au bout de quelques jours, à dissoudre entièrement le carbone vaporisé, sans aucun résidu d'oxyde graphitique.

Il résulte de ces observations que la vapeur de carbone obtenue dans ces conditions, c'est-à-dire à la plus basse température possible, ne contient pas de graphite, ni de diamant. C'est une variété de carbone amorphe.

C'est là, d'ailleurs, une question de température ; car, d'après les expériences publiées par M. Moissan (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 779), la vapeur de carbone produite sous l'influence de la température de l'arc électrique ou d'une température analogue, avec brusque volatilisation finale, renferme du graphite.

Examinons maintenant les filaments non vaporisés, soumis aux mêmes températures que la vapeur que j'ai étudiée.

II. *Filaments initiaux ayant subi une incandescence électrique de courte durée* (1^h *au plus*). — On sait que ces filaments avaient été obtenus, à l'origine, par la destruction pyrogénée de certaines fibres végétales. Depuis lors, on a eu recours à divers artifices pour les préparer, notamment avec filetage de cellulose en pâte ; un grand nombre de brevets ont été pris pour cette préparation. Une incandescence électrique de courte durée est pratiquée pour en faire disparaître toute trace d'hydrogène et d'autres gaz ou vapeurs. Elle ne produit pas, d'ailleurs, dans ces conditions de durée, de vapeur de carbone appréciable, si la lampe a été bien fabriquée.

Les fils ainsi préparés et placés tout entiers, sans autre précaution, dans le mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, n'y éprouvent que des altérations très faibles, par une digestion à chaud de quelques heures. Mais cette inaltérabilité n'est qu'apparente. En effet, si l'on chauffe le filament au rouge dans un creuset de platine, le carbone brûle lentement et il reste un squelette solide : ce qui montre que le filament avait été enduit en

fabrique avec une matière fixe, silice ou silicate, aluminate, etc.

Pour s'en débarrasser, il est nécessaire de faire digérer à chaud les filaments dans un mélange de fluorure d'ammonium et d'acide sulfurique, additionné d'un peu d'eau, sans pousser trop loin l'évaporation. Après cette opération, on lave par décantation, on sèche légèrement et l'on traite par l'acide chlorhydrique concentré, pour achever de dissoudre les oxydes; on lave de nouveau, on dessèche les filaments et on les réduit en poudre impalpable dans un mortier d'agate. Ces traitements ont besoin, parfois, d'être réitérés. Finalement, la poudre sèche de carbone qui reste dans le mortier est délayée dans l'acide azotique monohydraté, introduite dans un petit matras à fond plat et additionnée de chlorate de potasse porphyrisé. On chauffe au bain-marie, etc. En opérant avec ces précautions, le carbone disparaît à la longue et se dissout entièrement.

Il n'y avait donc pas de graphite formé dans ces conditions aux dépens des filaments fournis par le commerce que j'ai étudiés.

III. *Filaments résidus d'une lampe ayant servi.* — Il s'agit de filaments n'ayant pas brûlé complètement à la fin, comme il arrive parfois, c'est-à-dire obtenus sans avoir été poussés jusqu'à une volatilisation finale, brusque et totale, ou à peu près. Je les ai traités exactement comme les précédents et je suis arrivé au même résultat.

Le carbone de ces filaments n'avait donc pas été changé en graphite, au cours de leur emploi prolongé pour l'éclairage, à une température relativement basse. Si la température de l'arc ou analogue intervenait, on aurait, au contraire, comme on sait, du graphite.

Un graphite est également susceptible de se produire à plus basse température, sous l'influence du contact de certains corps, tels que le soufre, le chlore, l'iode, au moment où le carbone sort de certaines de ses combi-

naisons. C'est ce que j'ai établi pour la décomposition du sulfure de carbone, des chlorures de carbone et des éthers iodhydriques.

En résumé, le carbone possède une tension de vapeur appréciable, à une température qui ne surpasse pas le rouge blanc et qui peut être estimée entre 1200° et 1500°.

Cette tension est si faible qu'il faut plusieurs centaines d'heures pour produire quelques milligrammes de carbone condensé, même dans le vide presque absolu des lampes électriques. Enfin, le carbone, *ainsi vaporisé à la plus basse température possible*, est du carbone amorphe, sans graphite ni diamant, dans les conditions de mes observations.

D'après ces faits, la température à laquelle se manifeste déjà la tension de la vapeur de carbone est inférieure de 2000° environ à celle de son ébullition (3600°, d'après M. Violle), intervalle qui surpasse extrêmement celui pendant lequel la plupart des autres corps possèdent une tension de vapeur sensible.

Mais cette tension, dans le cas du carbone, ne répond pas à une simple vaporisation, sans changement profond de constitution chimique du corps en expérience, contrairement à ce qui arrive pour l'eau, l'alcool et la plupart des corps simples ou composés : ceux-ci étant constitués d'ordinaire à l'état liquide ou solide, par des agrégations purement physiques de molécules, que la fusion et la volatilisation séparent avec un travail relativement faible.

Le carbone, au contraire, tout en constituant un seul et même élément chimique, se présente à l'état solide sous une multitude d'états divers, doués de propriétés physiques ou chimiques fort dissemblables et diversement condensés. Ces états du carbone sont, en réalité, de véritables polymères, à constitutions moléculaires spéciales, limites corrélatives de la constitution des nombreuses séries de combinaisons que cet élément est susceptible de

former. La décomposition pyrogénée de ces combinaisons n'aboutit pas du premier coup à un seul et même état normal du carbone, mais elle s'opère par voie de condensations progressives ; les divers carbones représentent les limites de ces condensations (¹).

J'ai insisté à bien des reprises sur ces phénomènes depuis 1865, ainsi que sur l'absorption énorme de chaleur, 8 ou 10 fois aussi grande que la chaleur de vaporisation de l'eau, laquelle est exigée par une dissociation capable de ramener ces polymères à un état atomique normal, tel que l'état caractérisé par l'analyse spectrale du carbone gazeux. La reproduction de cet état normal paraît nécessaire pour que le carbone puisse se combiner directement et par le seul travail de ses énergies internes avec l'hydrogène gazeux, comme il arrive dans la synthèse directe de l'acétylène.

D'après les analogies ordinaires, les propriétés physiques des corps composés, susceptibles d'être formés directement, dérivent de celles de leurs composants, plus ou moins modifiés en raison de la perte d'énergie éprouvée lors de cette combinaison directe.

Ainsi, pour nous borner à deux exemples, la combinaison de l'hydrogène, qui bout à — 252°, et de l'oxygène, qui bout à — 182°, fournit de l'eau, qui bout à + 100°. La force vive qui maintenait à l'état gazeux les molécules d'hydrogène et d'oxygène libres a donc diminué dans une proportion énorme, corrélative des $59,000^{cal}$ perdues au moment de leur combinaison avec formation d'une molécule d'eau gazeuse. De même, l'oxyde de carbone, qui bout à — 190°, et l'oxygène à — 182°, forment de l'acide carbonique (qui bout seulement à — 78°), avec un dégagement de chaleur voisin de 68000^{cal}.

Il en est assurément de même du carbone, lors de sa combinaison avec l'hydrogène. L'existence réelle de cet

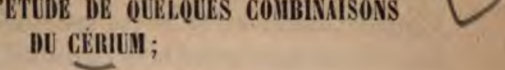
(¹) *Voir* mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 45 et 1195.

élément à un état gazeux identique, quelle qu'en soit l'origine, est attestée par l'analyse spectrale, tant dans l'arc électrique, ou sur le trajet de l'étincelle à travers ses oxydes, hydrures, sulfure, chlorures, azoture gazéifiés, que dans les flammes produites par la combustion de ces divers composés; et cela pour des températures dont les dernières, celles des flammes, ne dépassent pas 1 200° à 1 500°, limite à laquelle répond la formation du carbone gazeux, dans les conditions étudiées par la présente Note.

Si l'on tient compte des points d'ébullition, tant de l'acétylène et des autres carbures gazeux d'hydrogène, que des oxydes gazeux du carbone, de son azoture, de son sulfure, ainsi que des analogies qui précèdent, il semble que l'état normal du carbone, à la température ordinaire, devrait être celui d'un gaz permanent, dont le point d'ébullition serait compris entre ceux de l'hydrogène et de l'oxygène; conformément, d'ailleurs, à la gradation de leurs poids atomiques : $H = 1$; $O = 16$; $C = 12$. Mais on est forcé d'admettre qu'un semblable gaz se changerait presque instantanément en polymères par la combinaison réciproque de ses molécules; comme le fait d'ailleurs l'acétylène porté vers la température du rouge sombre; ce changement aurait lieu de même avec des dégagements de chaleur considérables.

En fait, parmi les corps simples actuellement reconnus de la Chimie, un petit nombre seulement paraissent se présenter en général à l'état de molécules élémentaires isolées; tels sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote. Au contraire, la plupart de nos corps simples actuels, tels que les métaux, le soufre, le silicium, le carbone, se manifestent d'ordinaire à l'état solide, en dehors de leurs combinaisons avec d'autres éléments sous la forme d'états condensés, ayant déjà perdu une partie considérable de leur énergie essentielle.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS DU CÉRIUM;



PAR M. JEAN STERBA.

Depuis la découverte de Auer de Welsbach la chimie des terres rares présente, outre un intérêt théorique considérable, une application pratique très importante. Les minéraux renfermant ces éléments, et considérés autrefois comme très répandus, sont maintenant recherchés avec soin. On en a trouvé de nombreux et riches gisements et le qualificatif de *rares*, qui leur était attribué, pourrait être abandonné complètement si la préparation des corps purs de cette série n'était si pénible et si compliquée.

Parmi les éléments existant dans la cérite, le cérium a été le plus complètement étudié, autant à cause de ses propriétés si intéressantes que de sa prédominance dans les minéraux. Nous avons entrepris l'étude de quelques combinaisons de ce métal, parmi lesquelles quelques-unes étaient impossibles à obtenir il y a peu de temps encore. Leur synthèse n'a pu être opérée qu'en utilisant les hautes températures produites par le four électrique de M. Moissan, qui a doté la Chimie d'une source nouvelle et féconde d'investigations. Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de mon cher maître, M. le professeur Moissan, à qui je suis heureux d'adresser l'expression de ma sincère et profonde reconnaissance pour les conseils bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

SUR LA PRÉPARATION ET LA PURIFICATION DE L'OXYDE DE CÉRIUM.

Nous avons utilisé, pour ces recherches, un oxyde de cérium brut retiré de la monazite par plusieurs traite-

…ents par la méthode de Debray. Cet oxyde possédait une …ouleur rosée, et l'analyse spectrale du sulfate nous a …montré nettement les bandes du didyme, il contenait en …outre du fer et du calcium. En employant la méthode de Mosander ([1]) à six reprises différentes, la purification n'était pas complète et nous n'avons pas constaté une diminution très rapide de l'intensité des bandes d'absorption. Nous avons dû choisir une méthode plus rapide, plus commode et plus efficace; le lavage de précipités volumineux obtenus dans les traitements au chlore est en effet une opération longue et pénible.

Nous nous sommes servi de la méthode de MM. Wyrouboff et Verneuil ([2]), la plus récente des méthodes alors publiées. Elle comporte les opérations suivantes: Les oxydes de la cérite en dissolution sont précipités par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. Le cérium précipite à l'état d'hydrate de superoxyde, les autres métaux, à l'état d'hydrates de peroxydes. Par ébullition, l'hydrate percérique est ramené à l'état d'hydrate cérique $CeO^2 3H^2O$, les autres hydrates sont réduits en hydrates ordinaires. En dissolvant alors le précipité dans l'acide nitrique étendu on obtient du nitrate cérique $Ce(AzO^3)^4$, des azotates normaux pour les autres terres $R(AzO^3)^3$ et, s'il y a du thorium, du nitrate de thorium $Th(AzO^3)^4$. En éliminant l'acide nitrique en excès par évaporation de la solution au bain-marie, on obtient une masse brun orangé foncé qu'on délaye dans 30 à 4… parties de solution de nitrate d'ammoniaque à 5 pour 100. Par l'ébullition, cette liqueur abandonne 75 pour 100 d… cérium qu'elle contenait sous forme de nitrate basiq… qui, lavé et calciné, fournit, d'après les auteurs, un oxy… parfaitement blanc, ne renfermant plus d'autres terre…

([1]) *Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 267.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1231.

l'exception de la thorine qui doit être éliminée par une méthode spéciale. Nous croyons devoir exposer avec quelques détails comment nous avons appliqué cette méthode et comment nous avons dû la modifier dans nos recherches.

Les résultats que nous avons obtenus en l'utilisant pour préparer une quantité notable de cérium diffèrent d'ailleurs un peu de ceux donnés par MM. Wyrouboff et Verneuil.

L'oxydation du nitrate de cérium brut se fait très commodément par le courant électrique, les oxalates seront transformés en nitrates par l'action de l'acide nitrique étendu au bain-marie. La solution obtenue en dissolvant les nitrates dans l'eau est assez épaisse, on emploie 1 partie de nitrate pour 1 partie d'eau. Cette liqueur (500^{cm^3}) est placée dans une grande capsule de platine qui servira d'anode, la cathode est formée d'une électrode ordinaire ; nous additionnons de quelques centimètres cubes d'acide azotique et nous électrolysons avec un courant ainsi défini : $N_D 100$, 0,5 à 0,7 ampère et 2 volts. La solution, presque incolore au début, devient rouge brun et atteint son maximum d'oxydation en trois heures. L'oxydation n'est pas totale, mais elle suffit pour donner un rendement égal à celui indiqué par MM. Wyrouboff et Verneuil. S'il se forme un précipité jaune pâle dans les premiers instants de l'électrolyse, c'est que la liqueur est insuffisamment acide. On redissoudra ce précipité par quelques centimètres cubes d'acide azotique étendu. La liqueur doit rester complètement claire jusqu'à la fin de l'opération. La solution oxydée est étendue d'eau, 1 partie d'oxyde initial dans 20 parties d'eau, et l'on neutralise avec précaution par l'ammoniaque très étendu jusqu'à formation d'un trouble persistant jaune soufre. On dilue encore jusqu'à ce qu'une partie d'oxyde soit renfermée dans 30 parties de solution et l'on ajoute par litre de

liqueur 1g de sulfate d'ammonium. On porte à l'ébullition pendant 15 minutes. Il se fait un précipité lourd qui se dépose bien par refroidissement et qui peut être séparé à la trompe. Il est lavé avec une solution renfermant 5g de nitrate d'ammoniaque, 1g de sulfate d'ammoniaque, pour 100g d'eau. La solubilité du précipité est beaucoup moindre dans cette liqueur que dans l'eau. Les lavages sont continués jusqu'à ce que les eaux ne contiennent plus que des traces de cérium. Les liqueurs qui contiennent du cérium et les terres étrangères sont précipitées par le carbonate d'ammoniaque. On transforme de nouveau en nitrates qu'on soumet à l'électrolyse et au traitement précédent pour retirer encore 75 pour 100 de cérium. Il est préférable de faire la précipitation par le carbonate d'ammoniaque plutôt que par l'acide oxalique, car il est ainsi plus aisé de préparer les nitrates. Le précipité contenant du cérium relativement pur est dissous dans l'acide azotique chaud, soumis de nouveau à une purification que l'on répétera jusqu'à ce que la solution de cérium soit spectralement pure. A ce moment le précipité aussi bien que la solution sont exempts de terres étrangères.

Il ne suffit pas, pour obtenir du cérium exempt de lanthane et de didyme, d'une seule opération comme l'avaient indiqué MM. Wyrouboff et Verneuil (1), mais il faut répéter quatre fois l'opération. Nous avons effectué cinq purifications successives jusqu'à ce qu'une solution concentrée, aussi neutre que possible, de chlorure céreux, ne présente plus de bandes d'absorption à l'examen spectral sous une épaisseur de 0m,15.

L'addition de sulfate d'ammonium se recommande pour les raisons suivantes : Quand nous employons un nitrate absolument exempt d'acide sulfurique (le nitrate commercial contient presque toujours des traces notables

(1) *Loc. cit.*

de sulfates), le précipité de nitrate basique de cérium est volumineux, coloré en jaune verdâtre et plus soluble dans l'eau que le nitrosulfate basique, il traverse les filtres et, une fois lavé, il est difficilement soluble, ce qui est un inconvénient pour la purification. Lorsque nous calcinons ce précipité, la masse entière se réduit en petits fragments durs, colorés en brun, ne changeant pas d'aspect même par une forte calcination très prolongée. Au microscope, la matière se présente en petits fragments à éclat vitreux et irréguliers. Ils sont très durs et difficiles à dissoudre dans l'acide sulfurique, même à chaud. Ils renferment de l'eau, de l'acide nitrique et du cérium. Quand nous employons du sulfate d'ammonium, le précipité est plus compact, plus lourd, il se laisse laver sans difficulté et donne, si la matière est déjà pure, un oxyde parfaitement blanc. Cette méthode nous a permis d'éliminer tous les métaux étrangers sauf le thorium, qui présente avec le cérium une grande ressemblance et qui l'accompagne dans la monazite.

Quoique notre cérium ne présentât pas les réactions du thorium, nous avons soumis l'oxyde à la purification par plusieurs méthodes différentes. Nous avons utilisé la méthode de M. Brauner ([1]), par les sulfates doubles sodiques, et aussi la méthode de MM. Wyrouboff et Verneuil ([2]). Le cérium précipité a été transformé en sulfate céreux, et dans la solution nous avons introduit du sulfate de soude finement pulvérisé en agitant constamment. Après 48 heures le sulfate double sodique est déposé. Il fut lavé plusieurs fois avec une solution saturée de sulfate de soude. Le thorium reste ainsi en solution. On sait, d'après Clève, que le sel $Th(So^4)^2Na^2So^4.6H^2O$ se dissout dans 25 parties de solution saturée de sulfate

---

([1]) *Chem. Society*, t. LXXIII, p. 951-985.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 340.

de soude, le sulfate céreux nécessitant au contraire 7100 parties de cette solution. Le sel céreux, bien lavé, est transformé en hydroxyde par une solution d'hydrate de potasse. La solution neutre de nitrate céreux, obtenue par dissolution de l'hydrate dans l'acide nitrique et évaporation au bain-marie, est soumise à la purification indiquée par MM. Wyrouboff et Verneuil ([1]) pour éliminer le thorium. L'eau oxygénée n'agit pas à chaud sur le nitrate céreux mais précipite le thorium. Cette opération ne nous ayant donné qu'un précipité très faible, nous avons ensuite transformé le nitrate céreux en oxalate et épuisé l'oxalate par une solution concentrée d'oxalate d'ammonium à l'ébullition. La solution a été diluée et l'oxalate lavé complètement. Cette matière était absolument pure et suffisait à notre but. Nous en avons préparé plusieurs centaines de grammes.

Nous avons souvent eu l'occasion de récupérer l'oxyde de cérium de résidus contenant une quantité notable de fer, introduite par les creusets de graphite, dans lesquels nous opérions au four électrique. Comme d'autres auteurs, nous avons constaté que les traces de fer sont à peu près impossibles à éliminer, à cause de la grande ressemblance entre les réactions de ces deux éléments. La méthode que M. P. Lebeau ([2]) a employée pour séparer le fer et le glucinium n'est pas applicable dans le cas du cérium, car ce dernier précipite par le ferrocyanure de potassium. Par la précipitation au moyen de l'acide oxalique, le cérium entraîne toujours des quantités appréciables de fer. La séparation au moyen des sulfates doubles n'est pas plus efficace. Après de nombreux essais, nous avons reconnu que le fer pouvait être éliminé d'une manière

---

([1]) *Loc. cit.*

([2]) Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris, n° 955, p. 15.

très simple, par une méthode rapide basée sur les réactions suivantes. Une solution d'acétate céreux ne précipite pas immédiatement par l'ammoniaque en léger excès (Delafontaine) [1], mais les sels cériques sont immédiatement précipités, ce qui nécessite leur réduction préalable. A la solution de sel céreux, nitrate, sulfate ou chlorure nous ajoutons de l'ammoniaque jusqu'à ce que le cérium soit entièrement précipité et le liquide franchement alcalin. Nous additionnons d'acide acétique concentré jusqu'à ce que le précipité se redissolve, sans que la réaction cesse d'être alcaline. La liqueur, qui ne doit pas déposer de précipité, est mise dans des fioles de 500^{cm^3} et saturée complètement d'hydrogène sulfuré. La fiole bouchée est abandonnée au repos à une douce chaleur et le liquide clair filtré, en ayant soin que le filtre soit toujours plein et couvert. Il est inutile de laver le sulfure de fer qui ne retient que peu de cérium. La liqueur filtrée, qui doit sentir fortement l'hydrogène sulfuré, recouverte avec précaution d'une petite quantité d'ammoniaque, ne doit pas présenter à la surface de séparation une zone verdâtre, mais doit être d'un blanc pur. On l'acidifie par l'acide acétique et l'on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur. Elle ne fournit plus aucune coloration par le sulfocyanure de potassium.

La méthode précédente n'est applicable à la recherche et à la séparation du fer et du cérium qu'en présence d'un excès de ce dernier corps. Dans le traitement de la cérite nous avons employé le procédé suivant : Le minéral étonné était réduit en grains de la grosseur d'un pois et attaqué au bain-marie par l'acide chlorhydrique étendu d'après les indications données par Auer de Welsbach [2]. L'attaque était prolongée jusqu'à ce que la silice soit complè-

---

[1] *Chemical News*, t. III, p. 284.
[2] *Monatshefte*, t. IV, p. 630.

tement blanche, parsemée seulement de quelques grains noirs non attaqués. Les liqueurs filtrées, évaporées au bain-marie à plusieurs reprises, étaient épuisées par l'eau chaude et précipitées par l'ammoniaque additionnée de chlorure d'ammonium pour éliminer la chaux et la magnésie. Le précipité bien lavé était dissous dans l'eau acétique et la méthode exposée plus haut appliquée exactement. Le précipité de sulfure contient non seulement le fer, mais encore le manganèse, le bismuth et le cuivre. La liqueur filtrée ne renferme plus alors que les métaux de la cérite.

Pour la séparation d'une grande quantité de fer d'une petite quantité de cérium, cette méthode ne peut être employée. Fresenius ([1]) recommande de traiter les hydrates par l'acide oxalique, qui dissout le fer et laisse l'oxalate cérique insoluble. Cette méthode est peu précise dans le cas que nous envisageons, l'oxalate cérique entraînant toujours une notable quantité de fer. Posseto ([2]) conseille de faire digérer les carbonates de fer et de cérium avec du carbonate d'ammonium. Les résultats que nous avons obtenus ainsi sont peu satisfaisants, et nous avons estimé que la méthode que Rose ([3]) indique pour séparer la zircone et le fer est celle qui donne la meilleure séparation dans le cas présent. La solution contenant le cérium et le fer est additionnée d'acide tartrique, puis saturée d'ammoniaque jusqu'à réaction franchement alcaline. Le fer est alors précipité par l'hydrogène sulfuré et filtré après 24 heures de repos. La liqueur, qui doit être bien jaune sans coloration verdâtre, est additionnée d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré est ensuite chassé par ébullition et le cérium est isolé, comme d'ordi-

([1]) *Analyse qualitative*, p. 551.
([2]) *Giornale di Farmacia et Chimica*, t. XLVIII, p. 49-54.
([3]) Rose, *Chimie analytique qualitative*, p. 142.

naire, par l'eau oxygénée et l'ammoniaque. Nous avons pu ainsi caractériser le cérium dans une solution contenant 2000 à 3000 parties de fer.

Conclusion : La méthode de Mosander ne permet pas la purification du cérium. La méthode de Wyrouboff et Verneuil ne paraît donner du cérium absolument pur qu'après plusieurs opérations répétées. Le sulfate d'ammonium doit être préféré au nitrate et il est préférable d'oxyder le nitrate céreux par électrolyse.

SUR L'OXYDE CÉRIQUE

Cet oxyde est le plus connu des oxydes du cérium et, quoique beaucoup d'auteurs l'aient étudié particulièrement, les détails de sa préparation et surtout les colorations qu'il présente offrent beaucoup de divergences. Sans remonter aux travaux anciens dans lesquels les corps étaient à peine purifiés, nous devons signaler quelques travaux faits postérieurement aux premières recherches spectrales et avec des matières pures. Bunsen (1), qui donna d'ailleurs une méthode de purification du cérium, mentionne que l'oxyde est blanc avec une légère teinte jaunâtre et prenait par la calcination une coloration jaune orangé. Wolf (2), qui étudia le poids atomique du cérium, a obtenu de l'oxyde parfaitement blanc en calcinant l'oxalate provenant de la précipitation du sulfate céreux par l'acide oxalique. L'équivalent indiqué par cet auteur est le plus faible de ceux mentionnés. Bührig (3) obtint, en calcinant l'oxalate céreux, un oxyde jaunâtre allant jusqu'à la coloration saumon. M. Brauner (4), qui s'est occupé particulièrement de la détermi-

---

(1) *Poggendorffs Annalen*, t. CLV, p. 376

(2) *Siliman Amer. Journal* (II), t. XLVI, p. 53-62.

(3) *Journal für pr. Chemie*, t. CXX, p. 220.

(4) *Monatshefte*, t. XCII, p. 833-834.

nation du poids atomique du cérium, obtint, en améliorant la méthode de Bunsen, une matière extrêmement pure, et par calcination un oxyde blanc légèrement teinté de chamois. MM. Wyrouboff et Verneuil ([1]), dans la note qu'ils présentèrent à l'Académie des Sciences de Paris, disent que l'oxyde provenant de la calcination de l'azotate basique obtenu par leur méthode est blanc, et que toute autre coloration, même faible, doit être attribuée à quelques impuretés. M. Moissan ([2]) affirme, dans son travail sur le carbure de cérium, que, par décomposition fractionnée de ce corps au moyen de l'acide azotique étendu, il a obtenu un oxyde blanc. La première portion contient du fer et du cérium, la portion moyenne donne du nitrate céreux pur qui, calciné, donne de l'oxyde blanc. Ayant obtenu dans nos expériences de purification des résultats un peu différents de ceux de MM. Wyrouboff et Verneuil, nous avons étudié la préparation de l'oxyde cérique par différents procédés.

Oxyde préparé par l'oxalate. — Le nitrate céreux ne contenant pas de traces de fer ou de platine était précipité par l'acide oxalique pur. L'oxalate, lavé à l'eau bouillante, après de nombreuses décantations, était placé dans une nacelle et calciné dans un courant d'oxygène pur. Après refroidissement l'oxyde était jaune citron et donnait, par fusion avec de la potasse pure, des traces d'acide azotique qui n'ont pas été éliminées dans les lavages de l'oxalate à l'eau bouillante. Par lavage à l'eau et à l'acide nitrique étendu, puis de nouveau à l'eau pure, l'oxyde était alors absolument blanc après dessiccation.

Nous avions attribué d'abord la coloration jaune de l'oxyde à des traces de nitrates et nous avions préparé, pour vérifier cette hypothèse, de l'oxalate de cérium, en

---

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1233.

partant du carbonate purifié par deux précipitations et redissolutions dans l'acide acétique. L'oxalate obtenu en précipitant l'acétate par l'acide oxalique était absolument pur et nous donna, par calcination, un oxyde présentant encore une teinte jaune citron, cependant plus faible que par précipitation en liqueur nitrique. Sa densité dans le benzène était de 6,405. Calciné longtemps au rouge, cet oxyde prit une teinte brun rougeâtre, principalement au fond du creuset dans les parties les plus chauffées. Dans le platine, la coloration était plus vive et plus rapide, mais le poids augmentait un peu. Nos réactifs ayant été soumis à un contrôle très rigoureux, et ne pouvant attribuer cette coloration à une impureté quelconque, nous devions rechercher ailleurs la cause de ce phénomène.

Nous avons préparé une quantité plus forte de cet oxyde coloré en la maintenant pendant un temps très long à une température constante, et nous avons examiné successivement les hypothèses suivantes, pour expliquer la teinte qu'il prenait par la calcination : 1° l'oxyde pouvait être polymérisé par l'action de la chaleur; 2° il pouvait être souillé pendant la calcination, soit par des traces de platine provenant du creuset, soit par la formation d'azoture, soit encore par du soufre venant du gaz d'éclairage; 3° la teinte pouvait provenir de la formation d'oxyde supérieur en petites quantités.

A priori la polymérisation de l'oxyde était à exclure, car nous avons constaté une légère augmentation de poids.

Le platine a été recherché en dissolvant 5g d'oxyde dans une capsule de verre, par un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium, et le liquide évaporé à plusieurs reprises pour éliminer l'iode libre. Le résidu, dissous dans un peu d'eau, n'a pas donné de coloration par l'addition de quelques cristaux d'iodure de potassium pur. Cette réaction fort sensible a été négative. De plus,

la coloration observée par la calcination se produit aussi bien dans la porcelaine que dans le platine.

Nous avons recherché l'azoture en traitant 3^g d'oxyde coloré par la potasse fondue dans une nacelle d'argent, placée dans un tube traversé par un courant d'hydrogène pur. Il n'y a pas eu d'ammoniaque formée dans ce traitement et l'oxyde traité par la potasse est redevenu blanc.

La recherche du soufre par fusion avec le mélange de nitrate et de carbonate de potassium a été aussi entièrement négative.

Il restait ainsi en dernière analyse l'hypothèse de la formation d'une petite quantité d'oxyde supérieur. La solubilité très faible de ce corps ne nous permit pas d'étudier le phénomène quantitativement, mais à l'appui de cette thèse nous devons rappeler que nous avons constaté une légère augmentation de poids, que l'oxyde supérieur du cérium est fortement coloré, et que, d'ailleurs, de nombreux métaux donnent naissance à des superoxydes, par action de la chaleur, dans une atmosphère oxydante.

La calcination des sels organiques du cérium, formiate, succinate, acétate, nous a donné des oxydes ayant des propriétés semblables à celles de l'oxyde provenant de l'oxalate. Le succinate en particulier donne un oxyde léger et très volumineux, mais qui se comporte exactement comme l'oxyde plus dense de l'oxalate. Nous avions pensé qu'en raison de son extrême division ces propriétés auraient pu être modifiées, mais il n'en est rien.

L'hydrate cérique était préparé en mélangeant une solution de nitrate céreux pur avec une solution de peroxyde de sodium froide. Le précipité volumineux lavé prend une coloration jaune citron et devient plus dense après l'ébullition. Cet hydrate répond à peu près à la formule $CeO^2.H^2O$ et contient 91,53 pour 100 d'oxyde cérique. L'analyse nous a donné 91,13 et 91,65 pour 100.

Par calcination l'oxyde résultant est blanc, faiblement jaunâtre et prend de même une teinte plus rouge par calcination prolongée.

Le carbonate que nous avons obtenu suivant la méthode ordinaire donne un oxyde jaune sale retenant énergiquement de l'acide carbonique. Ce sel n'est pas propre à la préparation de l'oxyde.

Les nitrates céreux ou cériques fournissent des résultats encore moins satisfaisants. Quand on les chauffe dans une capsule de platine ils dégagent une partie de leur acide nitrique, mais une certaine quantité résiste à l'action de la plus haute température. De plus, les vases de platine sont attaqués et nous avons pu retrouver, par la méthode à l'iodure de potassium, des traces de platine dans des dissolutions de l'oxyde, quoique dans ces mêmes dissolutions il fût difficile de distinguer le précipité fourni par l'hydrogène sulfuré. L'oxyde obtenu ainsi est jaune citron intense, fonçant par une forte calcination. La densité est de 6,99 à 17°. Ces résultats concordent avec les données de MM. Meyer et E. Marckvald (¹).

Le sulfate céreux a été préparé en suivant les indications de M. Brauner (²). Une solution de sulfate céreux, légèrement acide mais exempte de fer et de platine, est précipitée par l'alcool et, après lavage avec ce liquide, le sulfate est redissous dans l'eau, une trace de silice est séparée ainsi et le sulfate est ensuite reprécipité par l'alcool. Les filtres avaient été lavés soigneusement à l'acide chlorhydrique pur. La dissolution de sulfate céreux pur était soumise à des cristallisations au bain-marie. Les cristaux essorés, séchés et calcinés. L'oxyde obtenu est blanc et présente au fond du creuset une teinte plus rougeâtre. Sous le microscope on distingue la

---

(¹) *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. XXXIII, p. 3008.
(²) *Loc. cit.*

pseudomorphose du sulfate en oxyde et la cristallisation d'une partie de l'oxyde. Dans des calcinations effectuées au creuset de platine l'oxyde est encore plus rosé. L'oxalate provenant de la précipitation du sulfate donne un oxyde possédant une coloration plus intense. D'après MM. Wyrouboff et Verneuil ([1]), l'oxyde provenant de la calcination de l'azotate basique est absolument blanc, mais nous n'avons pu obtenir en partant de nitrate basique déjà absolument pur qu'une masse rougeâtre. Le nitro-sulfate, au contraire, nous a donné un oxyde blanc de neige, mais cet oxyde transformé en oxalate et calciné *redevient jaune citron*. De ces essais de préparation de l'oxyde nous devons conclure que l'oxyde de cérium absolument pur peut se présenter avec une coloration faible jaune citron et que, par suite, la pureté de l'oxyde ne dépend pas de sa couleur, mais de l'examen spectral et de l'absence de fer et de platine.

SUR L'OXYDE DE CÉRIUM CRISTALLISÉ.

Nous avons eu en vue l'examen de la forme cristalline de l'oxyde de cérium, pour constater s'il y a lieu d'accepter l'isomorphisme de cet oxyde avec l'acide titanique, la zircone et la thorine. Les quatre éléments sont voisins dans la table périodique, leurs oxydes sont isomorphes pour le titane, le zirconium et le thorium. D'abord étudié par Nordenskjöld ([2]), l'oxyde de cérium cristallisé fut ensuite préparé par M. Didier ([3]) et par M. Grandeau ([4]). Nordenskjöld lui attribue la formule de l'oxyde céreux (Ce^2O^3), quoique ce soit un oxyde cérique CeO^2 comme nous le verrons. Nous avons effectué des essais de cristal-

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Pogg. Annalen*, t. CXIV, p. 616.
([3]) *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 583.
([4]) *Comptes rendus*, t. C, p. 1134.

lisation en employant le chlorure de sodium, le borax ou le sulfate de potassium comme dissolvants.

1. *Oxyde cristallisé dans le chlorure de sodium.* — 5 parties de chlorure de sodium fondu pur et 1 partie d'oxyde cérique sont chauffées dans un creuset de platine pendant 8 heures au four à vent. La masse, épuisée à l'eau bouillante, laisse une poudre blanche et lourde qui est lavée à l'acide nitrique, puis à l'eau. Cette poudre ne présente pas trace de coloration et ne contient pas de chlore. Une quantité ainsi formée est déterminée et dissoute dans l'acide sulfurique, et le sulfate calciné jusqu'à expulsion de tout l'acide nous a donné la prise de matière initiale aux erreurs d'expérience près. L'oxyde cristallisé a les propriétés de l'oxyde ordinaire. Il se colore de même par calcination en rose faible. Il se présente en cubes et cubo-octaèdres inactifs par polarisation. Densité moyenne dans l'essence de térébenthine : 7,314 à 17°. $1^g,1334$ de cet oxyde calciné très longtemps ont augmenté de $0^g,0004$ et la coloration était très nette.

2. *Oxyde cristallisé dans le borax.* — Nordenskjöld a déjà utilisé ce corps dans ses essais. L'oxyde, mélangé avec la moitié de son poids de borax déshydraté, est chauffé dans un creuset de platine pendant 11 heures. Le borate d'abord formé se décompose et le borax se volatilise. 5^g de borax ont été ainsi volatilisés, et l'oxyde restant est resté exposé ainsi à l'air pendant le reste de la chauffe. La masse obtenue est poreuse; lavée à l'eau bouillante, à l'acide chlorhydrique, elle se résout en grands cristaux à éclat vitreux, colorés faiblement en rose brun et formés de cubo-octaèdres inactifs. Nous avons trouvé, par dissolution dans l'acide chlorhydrique et iodure de potassium, 99,97 pour 100 et 99,92 pour 100 d'oxyde cérique. La densité à 17° est de 7,415 et il correspond absolument à l'oxyde cérique ordinaire.

3. *Oxyde cristallisé dans le sulfate de potassium.* —

14 parties d'oxyde cérique furent mélangées avec 40 parties de sulfate acide de potassium; après élimination de l'acide sulfurique le creuset de platine fut chauffé au four à vent. Presque tout le sel de potasse fut volatilisé après 24 heures de chauffe. Il nous resta une masse brun rosé, à structure cristalline, qui fut traitée successivement par l'eau, l'acide chlorhydrique, la potasse, l'acide et de nouveau par l'eau. Les petits cristaux restants, transparents, faiblement colorés, sont formés de cubo-octaèdres inactifs. Ils ne contiennent pas de platine et sont identiques aux cristaux obtenus par les essais précédents. Leur densité est de 7,995 à 17°.

Nous désirions opérer à température encore plus élevée au chalumeau oxhydrique et au four électrique de M. Moissan afin d'étudier l'oxyde fondu. L'oxyde amorphe comprimé en pastilles devient très lumineux sous le dard du chalumeau oxhydrique mais ne fond pas. Les parties bien chauffées prennent une apparence cristalline et une teinte rose. Nous n'avons pas réussi à le préparer fondu au four électrique, car dans des nacelles de graphite il y avait fusion et réduction immédiate par le carbone. En employant des brasques de chaux ou de magnésie, le produit fondait, mais était souillé par ces matières, qui se combinent facilement à l'oxyde de cérium.

Conclusion. — Nous avons toujours obtenu l'oxyde cristallisé dans la forme cubique, le cérium ne présente donc pas un oxyde isomorphe à l'oxyde de titane, de zirconium et de thorium, qui sont tous trois quadratiques (sauf l'oxyde de titane qui peut affecter d'autres formes). L'oxyde cristallisé a les propriétés de l'oxyde amorphe. Sa densité varie avec la température; nous avons eu 7,314, 7,415 et 7,995. L'oxyde de cérium ne fond pas au chalumeau oxhydrique, mais au four électrique il fond et se combine facilement au graphite pour donner un carbure, ainsi que l'a établi M. Moissan, ou aux oxydes, sans

donner de composés définis. L'oxyde cristallisé est un peu brun rougeâtre quand il a été en contact avec l'air, blanc de neige dans les autres cas, ce qui nous permet de confirmer notre hypothèse d'une suroxydation par la chaleur.

ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'OXYDE CÉREUX PUR.

Nous savons peu sur ce corps et les faits diffèrent suivant les auteurs. Mosander (1) dit l'avoir obtenu par calcination de l'oxalate céreux dans l'hydrogène, en même temps que le carbure. Delafontaine (2), qui répéta les expériences de Mosander, obtint une poudre gris noir, qui brûlait à chaud au contact de l'air. Par l'acide chlorhydrique cette poudre dégageait de l'hydrogène, et il restait un corps noir qu'il considérait comme un carbure ayant pour formule CeC^3. Rammelsberg (3), en chauffant l'oxyde cérique dans l'hydrogène, lui fit perdre 4,7 pour 100 de son poids et la matière obtenue était pyrophorique. Bührig (4), en répétant les essais de Mosander, n'obtint ni oxyde céreux, ni le carbure de Delafontaine, mais un mélange de carbone et d'oxydes céreux et cérique. Bunsen (5) dit que l'oxyde cérique calciné dans l'hydrogène ne change pas de poids, mais devient vert olive. Winkler (6) a trouvé, en étudiant la réduction de différents oxydes, que l'oxyde cérique chauffé dans l'hydrogène perd seulement 0,93 pour 100 de son poids, et le corps pyrophorique résultant serait un oxyde cérosocérique $Ce^2O^3\,4CeO^2$. En essayant la réduction de l'acide cérique par le magnésium métallique dans le vide, il obtint une masse pyrophorique bleuâtre qu'il

(1) *Loc. cit.*
(2) *Arch. Sc. phys. nat.*, t. XXII, p. 38.
(3) *Pogg. Annalen*, t. CVIII, p. 41.
(4) *Journal pr. Chemie* (II), t. XII, p. 215.
(5) *Loc. cit.*
(6) *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. XXIV, p. 873.

considère comme un mélange d'oxyde céreux et de magnésie. Il employait un atome de magnésium et douze molécules d'oxyde cérique. M. Brauner [1] constata une réduction de l'oxyde dans l'hydrogène; le produit était noir et pyrophorique, l'eau formée était de 0,94 pour 100 de l'oxyde employé. Nous avons essayé de vérifier les expériences de Mosander. Pour cela nous plaçons de l'oxalate céreux sec dans une nacelle introduite dans un tube de porcelaine. En chauffant l'oxalate dans le vide il se décompose lentement, le gaz dégagé contient 55,18 pour 100 d'acide carbonique et 44,82 pour 100 d'oxyde de carbone. En chauffant le plus fort possible il reste une poudre noire amorphe, non pyrophorique, cédant la plus grande partie du cérium aux acides faibles sans dégagement gazeux. On peut donc conclure à la présence d'oxyde céreux, mais il reste par l'attaque aux acides une très petite quantité d'une matière noire qui serait du carbure, d'après Mosander. Examiné au microscope ce résidu n'est pas homogène, nous y avons décelé la présence de carbone, d'oxyde cérique, d'oxalate non décomposé. Le carbone dosé par combustion n'existe qu'en proportions bien inférieures à celles exigées pour la formule CeC^3, soit 1,25, 1,35, 1,47 pour 100. De plus le produit calciné donne au contact de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium une certaine quantité d'iode libre, ce qui prouve qu'il contient de l'oxyde cérique. Les essais effectués avec le succinate nous ont donné des résultats semblables.

Action de l'hydrogène sur l'oxyde cérique. — En chauffant de l'oxyde sec dans une nacelle placée dans un tube traversé par un courant d'hydrogène bien purifié de l'oxygène qu'il peut contenir, et en pesant l'eau formée, nous avons observé qu'à une température de 600°

---

(1) *Monatshefte*, t. LXXXVI, p. 174.

le produit n'est pas pyrophorique et présente une coloration plus bleue qu'à température élevée. Il est alors noir et pyrophorique. Nous attribuons à une réduction plus complète et à la formation de métal très divisé cette oxydation spontanée à l'air. Nous nous basons pour cela sur les résultats observés dans la réduction par le zinc. La quantité d'oxyde réduit dépend essentiellement de la température, mais jamais nous n'avons obtenu 4,7 pour 100, chiffre indiqué par Rammelsberg (¹); les pertes en oxygène étaient de 0,36, 0,55, 0,69, 1,24, 1,29 pour 100, et le produit était formé d'un mélange d'oxyde cérique et d'oxyde céreux. La combinaison définie trouvée par Winckler (²) n'a pu être obtenue par nous. En employant *l'oxyde de carbone* comme réducteur nous n'avons pu constater, aux plus hautes températures, une action quelconque sur l'oxyde de cérium. Cet oxyde se colore par suite du charbon séparé sans diminuer de poids.

Le zinc métallique fournit une réduction plus avancée que l'hydrogène quand on chauffe l'oxyde dans ce métal en ébullition. Dans un creuset de porcelaine fermé nous avons chauffé un mélange d'oxyde et de zinc pur jusqu'à distillation notable du métal. Après plusieurs heures de chauffe, tout le zinc n'étant pas distillé complètement, nous avons laissé refroidir 12 heures et nous avons ouvert le creuset, dont le couvercle adhérait fortement par suite de formation de silicate de zinc. La masse était bleu intense, non pyrophorique. Des parties triées avec soin nous ont donné à l'analyse une certaine quantité d'oxyde cérique, mais une proportion très grande de cérium était soluble dans les acides étendus sans dégagement gazeux. Cette poudre, relativement stable à l'air, contenait un peu

---

(¹) *Loc. cit.*
(²) *Loc. cit.*

d'oxyde de zinc, elle devenait blanche après quelques semaines d'exposition à l'air. L'analyse nous a donné :

CeO^2	84,84
Ce^2O^3	8,18
ZnO	7,00

L'analyse a été effectuée sur des fragments homogènes traités à l'acide chlorhydrique froid, et ensuite au bain-marie pour enlever tout ce qui était soluble. Le cérium et le zinc de la liqueur ont été déterminés par les méthodes connues, le cérium soluble était calculé comme Ce^2O^3. La partie non dissoute nous donnait le cérium à l'état de CeO^2.

Le cadmium ne réduit pas l'oxyde de cérium dans les mêmes conditions. En chauffant du carbonate céreux dans le vide nous n'avons eu que de mauvais résultats, l'oxyde formé étant toujours presque entièrement constitué par l'oxyde cérique.

Conclusions. — En décomposant l'oxalate ou le succinate de cérium dans le vide on obtient un peu d'oxyde céreux mélangé de charbon et d'oxyde cérique. Il n'y a pas formation de carbure mais simplement mélange d'un des deux composés. L'hydrogène réduit l'oxyde de cérium suivant la température, il ne se forme pas de corps défini et la réduction ne va pas jusqu'à Ce^2O^3. Le zinc réduit l'oxyde à sa température d'ébullition mais l'oxyde céreux formé n'est pas pur. Dans le vide le carbonate céreux se décompose sans former l'oxyde céreux pur.

SUR LE SULFURE DE CÉRIUM.

Le sulfure de cérium fut d'abord étudié par Mosander [1]; il le préparait en faisant passer des vapeurs de soufre sur du cérium impur obtenu par réduction du chlorure de

---

[1] BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. II, p. 750.

cérium par le potassium en vapeur. Il obtint de plus un sulfure rouge semblable au minium, mais léger et poreux, en faisant agir ce sulfure de carbone sur le carbonate de cérium au rouge. Par fusion de l'oxyde de cérium avec un excès de polysulfure de potassium à très haute température, il obtint un sulfure d'aspect totalement différent et ressemblant à l'or massif. Enfin, le même auteur indique qu'il se forme un oxysulfure souillé d'un peu de sulfate quand on chauffe le carbonate céreux mêlé avec du soufre dans un courant d'hydrogène sulfuré. Plus tard, Lange (1), qui a travaillé sur des produits purifiés par la méthode de Bunsen, mentionne qu'un oxyde cérique, préparé avec soin par précipitation du sulfate céreux par l'hydrate de potasse, réagit déjà à froid dans un courant d'hydrogène sulfuré. Agité dans ce gaz, cet oxyde s'enflamme et se transforme en un mélange d'oxyde et de sulfure. L'hydrogène sulfuré sec agissant sur l'hydrate préparé suivant les indications de Lange (2) réagit vivement, la masse entière s'échauffe et se transforme en une poudre vert grisâtre qui, chauffée dans l'hydrogène, dégage de l'eau et du soufre en vapeurs. Mais il ne put atteindre aucun poids constant en chauffant cet hydroxyde de cérium dans l'hydrogène sulfuré au rouge faible, ainsi que MM. Frerichs et Schmidt (3) l'ont indiqué.

MM. Hillebrand et Norton (4), qui ont obtenu le cérium métallique par électrolyse, disent que ce métal ne réagit pas à chaud dans la vapeur de soufre. M. Didier (5) prépare le sulfure de cérium pur Ce^2S^3 en chauffant l'oxyde cérique dans l'hydrogène sulfuré. Quand il fait réagir un mélange anhydre de chlorure céreux et de chlorure de

(1) *Journal f. m. Chemie*, LXXXII, p. 131.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Annalen der Chemie*, t. CXCI, p. 359.
(4) *Poggendorffs Annalen*, t. CLV, p. 633
(5) *Loc. cit.*

sodium sur l'hydrogène sulfuré à chaud, il dit obtenir le sulfure céreux cristallisé. MM. Muthman et Stützel [1], qui se sont occupés dans ces derniers temps des sulfures des terres rares, ont obtenu ceux-ci par une nouvelle méthode consistant à faire agir l'hydrogène sulfuré à chaud sur les sulfates desséchés. Ils mentionnent qu'ils n'ont jamais pu, en employant la méthode de M. Didier, obtenir des produits exempts d'oxygène. Nous avons repris systématiquement ces expériences et nous avons examiné les diverses réactions indiquées.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde cérique. — Quelques grammes d'oxyde étaient chauffés dans une nacelle placée dans un tube de verre peu fusible. L'hydrogène sulfuré, lavé dans une solution de polysulfure de potassium séché par du chlorure de calcium, était préparé par les procédés ordinaires. Aussitôt que l'hydrogène sulfuré vient en contact avec l'oxyde à froid, la coloration jaune faible fait place immédiatement à une couleur gris jaunâtre. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement notable de vapeur d'eau qui se condense en gouttelettes sur le tube. L'expérience dura environ 6 heures, temps nécessaire pour l'élimination complète de l'eau par le courant gazeux. La masse obtenue, non pyrophorique, fut séchée et pesée. $3^{g},6958$ d'oxyde de cérium nous donnèrent $3^{g},7303$ de matière transformée. La pesée était faite dans un tube fermé afin d'éviter l'humidité atmosphérique. Au microscope, le produit est homogène mais amorphe. Nous avons trouvé à l'analyse de l'oxyde non transformé, du sulfate en quantité appréciable, du soufre libre éliminable par agitation avec le sulfure de carbone. Après avoir enlevé par des lavages répétés au sulfure de carbone le soufre libre, nous avons obtenu une poudre verdâtre, qui ne contenait qu'une faible quantité de soufre combiné.

---

[1] *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 3413.

L'analyse quantitative nous a indiqué 28,85 pour 100 de soufre total. D'autres oxydes cériques, comme celui obtenu par calcination du sulfate céreux, ou encore en chauffant l'oxyde pur sous une couche de potasse ou de chlorure de sodium, réagissent également à froid dans un courant d'hydrogène sulfuré, mais plus faiblement. La réaction est ainsi évidemment fonction de l'état de division de la matière. La réaction se fait sans incandescence et il ne se forme pas de sulfure défini mais seulement des traces de ce corps à côté d'un peu de sulfate; le soufre est en grande partie à l'état de simple mélange. Au rouge blanc, l'oxyde chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré devient noir brunâtre avec formation d'eau. La matière obtenue, complètement stable à l'air, ne contient pas de soufre libre, mais le soufre combiné, soit à l'état de sulfate, de sulfure ou d'oxysulfure ne présente pas une teneur constante. Cette matière, mélange de sulfate et d'oxysulfure, se transforme complètement à plus haute température en sulfure homogène. Pour obtenir un tel composé sans trace d'oxygène il est nécessaire d'opérer de la façon suivante : L'oxyde contenu dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de même matière sera chauffé environ 2 heures dans le courant d'hydrogène sulfuré soigneusement desséché. L'eau formée par la réduction sera recueillie dans un tube en U rempli de chlorure de calcium sec. On élève lentement la température jusqu'à ce que le tube de porcelaine, protégé par un carton d'amiante, soit porté au rouge vif. Nous avons réussi ainsi à transformer 5^g d'oxyde cérique en sulfure. En chauffant 5 heures, le poids du sulfure n'avait pas varié. Le sulfure formé possède une couleur rouge pourpre, avec une faible teinte noire; il était cristallisé alors que l'oxyde soumis à l'opération était complètement amorphe. Au microscope il paraît très homogène, mais les cristaux sont plus petits que $\frac{1}{500}$ de millimètre. Ils sont transparents et l'analyse

qualitative n'indique que du soufre combiné. L'analyse quantitative fut effectuée par la méthode employée par MM. Muthmann et Stützel [1]. Une quantité déterminée est chauffée prudemment jusqu'à ce qu'elle soit transformée en un mélange d'oxyde cérique et de sulfate et calcinée ensuite au chalumeau jusqu'à poids constant. Pour déterminer le soufre, nous avons attaqué le sulfure par un mélange de deux parties de carbonate potassique et une partie de nitre, le résidu fondu dissous dans l'eau et filtré après addition de chlorure d'ammonium. Dans la liqueur le soufre était dosé suivant les méthodes connues à l'état de sulfate de baryum. Ce sulfate était essayé pour contrôler sa pureté. Les résultats de ces analyses sont les suivants pour diverses préparations :

					Théorie pour Ce^2S^3.
Ce......	74,45	74,37	74,57	74,45	74,47
S.......	25,53	25,71	25,62	25,73	25,53

Comme on le voit, ces nombres se rapprochent beaucoup des chiffres théoriques et ainsi l'opinion de MM. Muthmann et Stützel est réfutée. On peut obtenir, par la méthode décrite par M. Didier, un sulfure de cérium pur. Par plusieurs expériences effectuées dans les conditions données plus haut, nous avons pu nous assurer des bons résultats qu'elle fournit.

Quelques propriétés du sulfure céreux. — Le sulfure Ce^2S^3, comme nous l'avons indiqué, est rouge pourpre avec une faible teinte noire, il est stable à l'air et donne quand on le chauffe des vapeurs de soufre qui brûlent en dégageant de l'acide sulfureux. Il se transforme en un mélange d'oxyde cérique et de sulfate céreux. Les acides minéraux dilués : chlorhydrique, sulfurique le décomposent facilement à froid en dégageant de l'hydrogène sulfuré,

(1) *Loc. cit.*

et le cérium se transforme en sel céreux. Il se fait toujours dans cette action des traces de soufre libre qui ne contient pas d'oxyde non transformé. L'acide nitrique étendu réagit de même très rapidement, et ici la séparation de soufre libre est naturellement plus considérable. Ce sulfure projeté dans l'acide nitrique fumant est attaqué avec incandescence et formation de soufre. Les acides organiques dilués : acide acétique, oxalique, citrique le décomposent également. L'acide fluorhydrique l'attaque instantanément, et il se sépare du fluorure céreux volumineux. L'eau, froide ou bouillante, est sans action sensible. Le sulfhydrate d'ammoniaque, les polysulfures alcalins ne changent ni l'aspect ni la composition de ce corps. Il agit sur les sels de métaux lourds, les transforme en sulfure, tandis que le cérium entre en solution. Il réduit lentement une solution de permanganate de potassium et s'oxyde lentement par l'action de l'eau oxygénée. L'hyposulfite de sodium en solution ne le dissout ni à chaud ni à froid. Chauffé dans l'hydrogène avec du soufre pur, il ne se sulfure pas davantage. De même, à 300° en tube scellé, pendant 6 heures, il ne change pas de composition en présence de soufre. Dans l'oxyde de carbone, sa couleur devient verte très lentement, mais seulement dans les endroits les plus fortement chauffés. Une petite quantité de matière péniblement préparée dans un courant de ce gaz nous a montré qu'il y avait eu de l'oxygène fixé et un peu d'acide sulfurique formé. Malheureusement nous n'avons pu obtenir ce corps en quantité suffisante, mais il existe un corps jaune d'or que nous avons pu produire par une autre voie et qui est le terme de la transformation. Mosander [1] s'est occupé d'un oxysulfure qui devait être vert d'herbe. Nous avons fait agir l'hydrogène sulfuré humide sur l'oxyde de cérium. Le gaz

---

(1) *Loc. cit.*

était simplement lavé dans une dissolution de polysulfure alcalin avant son passage sur l'oxyde chauffé. L'oxyde employé provenait de la calcination de l'oxalate pur ; le produit obtenu était brun noir, non homogène et de composition variable. En chauffant plus fort il se fait lentement du sulfure. Nous avons eu de meilleurs résultats avec de l'oxyde blanc obtenu en fondant l'oxyde avec l'hydrate de potasse ou le chlorure de sodium. 5g de cet oxyde furent chauffés d'abord très lentement dans le courant d'hydrogène sulfuré humide. Après 10 minutes on élevait la température et maintenait l'action pendant 1 heure. Le produit était refroidi dans le courant gazeux. La matière était soigneusement triée pour l'analyse. Elle ne contenait pas de soufre libre mais des traces de sulfate céreux ; elle a été lavée à l'eau froide jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus d'acide sulfurique et desséchée. En analysant ce produit comme nous avions analysé le sulfure nous avons obtenu :

							Théorie pour Ce^2SO^2.
Ce...	80,88	80,74	80,66	80,92	81,02	80,94	81,40
S....	9,44	9,58	9,71	10,28	10,10	10,47	9,30
O....	»	»	»	»	»	»	9,28

Les différences trouvées entre nos nombres et les chiffres théoriques nous montrent que notre produit n'était pas entièrement pur. Il contient vraisemblablement un second oxysulfure plus riche en soufre mais plus pauvre en cérium. Cet oxysulfure de couleur jaune d'or prend lentement à l'air une couleur vert d'herbe et il est alors plus stable. Il se dissout comme le sulfure dans les acides étendus en dégageant plus lentement de l'hydrogène sulfuré et il se sépare toujours un peu du soufre libre. Pour être certain que notre combinaison ne contenait pas d'oxyde non transformé, nous en avons décomposé une plus grande quantité à froid par l'acide chlorhydrique

étendu. Le soufre séparé, bien lavé, contient seulement une trace minime de cérium, qui est vraisemblablement retenue par action mécanique. Tous nos efforts pour obtenir un produit absolument pur en faisant varier le temps, la température ou la rapidité du courant de l'hydrogène sulfuré, ne nous ont pas fourni de meilleurs résultats. L'oxysulfure préparé ainsi, chauffé longtemps au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré, prend une couleur vert brunâtre et se transforme bientôt dans les parties les plus chauffées en sulfure de cérium.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate cérique. — Cet hydrate, dont nous avons précédemment indiqué la préparation, fut soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré à froid. La couleur de l'hydrate change immédiatement; il s'échauffe sans incandescence, et il se dégage de la vapeur d'eau. Quand l'eau a été complètement chassée par le courant gazeux, la petite nacelle retirée du tube s'échauffe notablement, et bientôt la masse gris jaunâtre qu'elle contient devient incandescente et se transforme en un mélange d'oxyde cérique et de sulfate céreux. Pour analyser le produit avant son oxydation, nous l'avons recueilli dans l'eau froide, en faisant passer un courant de gaz d'éclairage près de la nacelle. Une autre prise d'essai fut placée dans du sulfure de carbone. Dans la solution aqueuse nous avons trouvé une certaine quantité de sulfate, dans la solution sulfocarbonique nous avons obtenu par évaporation une quantité appréciable de soufre. La partie insoluble ne contenait plus après lavage au sulfure de carbone que des traces de soufre combiné à l'état de sulfure. L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate cérique est donc semblable à l'action qu'exerce ce gaz sur l'oxyde à froid. Une portion de la matière ainsi obtenue, chauffée 3 heures dans le courant de gaz sulfhydrique, présenta à la partie inférieure de la nacelle une matière pyrophorique, tandis que la partie inférieure transformée en

sulfure était stable à l'air. Nous avons pu constater pl[u]sieurs fois ce phénomène et nous pensons que le sulfure [d]e cérium pur n'est jamais pyrophosphorique, comme l'in[diquent] MM. Muthmann et Stützel [1], et qu'il ne possède cette propriété que lorsqu'il contient encore de l'oxygène. En chauffant plus fort, la masse tout entière se transforme en sulfure pourpre ordinaire. Nous avons obtenu le même résultat en répétant l'expérience avec de l'hydrogène sulfuré humide, seulement le sulfure formé n'était pas absolument pur.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate céreux. — Le sulfate céreux que nous avons employé était presque neutre au papier de tournesol; il était aussi complètement exempt de fer, de platine et d'acide silicique. D'après MM. Muthmann et Stützel [2] il se fait, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate céreux, du sulfure céreux en chauffant au rouge sombre. Nous avons exactement suivi les indications données par ces auteurs et nous ne sommes pas arrivés à un produit présentant la composition donnée. Notre matière avait bien une couleur brun noir, était parfois pyrophorique et ne contenait ni soufre libre, ni sulfate. Nous avons cru avoir un sulfure pur. Mais l'analyse soigneusement faite nous a donné pour ce produit des chiffres très différents :

							Théorie pour Ce^2S^3.
Ce....	70,62	71,75	70,82	74,27	74,10	73,73	74,47
S.....	19,57	20,35	20,60	24,70	»	»	25,53

Nous sommes donc en présence vraisemblablement d'un mélange de sulfure et d'oxysulfure. Lorsque nous avons commencé ces essais, nous chauffions dans un tube d[e]

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

porcelaine à la température la plus élevée possible, et nous obtenions une masse rouge pourpre avec une teinte noirâtre mais qui n'était jamais pyrophorique. Nous ne constations alors ni soufre libre ni sulfate et l'analyse de plusieurs préparations nous a fourni :

					Théorie pour Ce^2S^3.
Ce......	74,67	74,30	74,63	74,26	74,47
S.......	25,69	25,43	25,49	»	25,53

Le procédé consistant à chauffer le sulfate céreux directement dans le tube de verre, sans employer de nacelle, selon les indications de MM. Muthmann et Stützel ([1]), ne nous a donné que de mauvais résultats. Les meilleurs verres de Bohême se ramollissent à la température qu'il faut atteindre. D'après ces expériences, pour préparer le sulfure de cérium pur, la méthode qui consiste à employer le sulfate céreux ne présente aucun avantage sur la méthode indiquée par M. Didier ([2]) qui employait l'oxyde.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate céreux. — Il n'y a pas d'action à froid; en chauffant au rouge le carbonate se colore en brun et conserve sa forme cristalline. On ne peut obtenir par ce procédé aucune combinaison bien définie. Les parties de la masse paraissant les plus homogènes contiennent encore beaucoup de carbonate céreux, qu'on reconnaît facilement au microscope à sa couleur et à sa demi-transparence. Les teneurs en soufre et en cérium sont très variables. En chauffant très fort et très longtemps on transforme finalement le carbonate en sulfure semblable à celui obtenu au moyen de l'oxyde, de l'hydroxyde ou du sulfate.

Sur le sulfure de cérium cristallisé de Mosander. — Comme nous l'avons indiqué à propos de l'historique du

---

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*

sulfure de cérium, Mosander ([1]) obtint un sulfure jaune d'or en chauffant l'oxyde avec un excès de polysulfure de potassium. MM. Muthman et Stützel ([2]) n'ont pas eu de résultat en reprenant cette expérience. Nous pensions que ce sulfure de Mosander était un corps différent du sulfure ordinaire, peut-être le bisulfure CeS^2, car Mosander ne donne aucune analyse. Nous avons préparé un mélange de 1 partie d'oxyde de cérium pur et de 10 parties de polysulfure. Nous avons chauffé ce mélange au four Perrot pendant 4 heures dans un creuset de Hesse. A la fin de l'opération l'oxyde était resté inattaqué au fond du creuset, nous avons pu l'extraire par lavage sans en dissoudre. En faisant varier la quantité de polysulfure nous avons toujours eu le même résultat. En employant le sulfate sec de cérium nous avons obtenu une masse formée de deux parties; la partie supérieure contient des cristaux jaune d'or visibles à l'œil nu, la partie inférieure est une masse amorphe dans laquelle se trouve la totalité de l'oxyde céreux. Par lavage de la couche supérieure nous avons eu beaucoup de sulfure de fer et de cristaux en houppes qui ne contiennent pas trace de cérium à l'analyse, mais du fer en grande quantité. Nous croyons pouvoir affirmer que le sulfure de Mosander n'est que du sulfure de fer provenant de l'attaque du creuset dans l'opération.

Action du soufre bouillant sur l'oxyde cérique. — L'oxyde provenant de la calcination de l'oxalate, mélangé avec un grand excès de soufre, était chauffé dans un courant d'hydrogène dans une nacelle de porcelaine. L'oxyde reste, après distillation du soufre, presque complètement inattaqué, nous n'avons trouvé que des traces de sulfate sans sulfure.

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*

Conclusions. — Par action du gaz hydrogène sulfuré sur l'oxyde, l'hydrate cérique, le sulfate ou le carbonate céreux, il se fait toujours au rouge un sulfure céreux Ce^2S^3. Par action peu prolongée de l'hydrogène sulfuré humide il se fait un oxysulfure se rapprochant de la formule Ce^2O^2S, mais qui n'est pas absolument pur, et qui ne tarde pas à se transformer en autre oxysulfure vert au contact de l'air. Dans les autres cas il se fait un mélange d'oxysulfures pyrophoriques. L'oxyde et l'hydrate cériques réagissent à froid, mais sans former une combinaison définie. Le soufre n'est qu'à l'état de mélange mécanique, il se fait de plus une trace de sulfate. Le sulfure cristallisé jaune d'or de Mosander n'existe pas et le corps décrit n'est autre que du sulfure de fer cristallisé. Le soufre à la température d'ébullition ne réagit pas sensiblement sur l'oxyde cérique, il ne se fait pas de sulfure mais des traces de sulfate. Nous n'avons pas obtenu dans les conditions de nos expériences de composé plus sulfuré que le sulfure Ce^2S^3.

SUR L'OXYCARBURE DE CÉRIUM.

Mosander (1) a étudié le produit de décomposition de l'oxalate de cérium par la chaleur. Il obtint ainsi un résidu noir qui, lavé aux acides, reste insoluble et qui, chauffé, se transforme en oxyde cérique sans changer de poids. Il semble, dit Mosander, sans donner l'analyse, que ce produit contient 1 atome de cérium pour 3 de carbone. Nous avons précédemment indiqué, à propos de l'oxyde céreux, que le corps ainsi obtenu n'est qu'un mélange d'oxyde, de carbone et d'oxalate non décomposé. M. C. Pettersson (2) obtint un véritable carbure correspondant à la formule CeC^2 en se servant du four élec-

(1) *Loc. cit.*

(2) *Supplément des Comptes rendus de l'Académie royale suédoise*, série n° 1, t. II.

trique; peu après M. H. Moissan (¹) prépara le carbure de cérium en grande quantité et décrivit ses propriétés et notamment son action sur l'eau, qui n'avait pas été étudiée par M. Pettersson. Dans son travail du plus haut intérêt théorique, M. Moissan fait ressortir la différence entre ce carbure et les carbures alcalino-terreux, qui présentent tous une formule analogue RC^2. Les gaz dégagés par l'action de l'eau sur le carbure de cérium contiennent des carbures d'hydrogène non saturés, du méthane (environ 20 pour 100). Le cérium se place au point de vue de son carbure entre les métaux alcalino-terreux et l'aluminium, dont le carbure ne donne que du méthane pur. Nous avons recherché si le carbone fournissait avec le cérium d'autres carbures. Nos tentatives furent infructueuses, mais nous avons pu obtenir un corps renfermant à la fois de l'oxygène, du carbone et du cérium. Nous avons employé du charbon de sucre, du noir de fumée et, pour observer les diverses phases de la réaction, nous avons fait varier les proportions d'oxyde et de carbone, ainsi que la durée de la chauffe au four électrique. Notre premier essai était conduit de façon à employer seulement la moitié du carbone indiqué par la formule $CeO^2 + 2C = 2CO + Ce$. Nous avons chauffé au four à tube dans une nacelle de graphite un mélange de 17^g d'oxyde cérique et de $1^g,2$ de noir de fumée. En employant 600 ampères et 120 volts la masse fond et cristallise par refroidissement, elle n'est pas homogène au microscope mais contient de l'oxyde amorphe, des cristaux jaune d'or de carbure et des houppes brun rouge que nous avons pu analyser après les avoir isolées. Nous avons trouvé :

Ce................	84,77	85,97	84,52
C.................	1,18	0,93	0,95

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 357-352.

Le gaz dégagé par décomposition de ce corps par l'eau donne des carbures d'hydrogène saturés et non saturés.

En chauffant plus longtemps la masse entière se transforme en carbure, car la matière liquide attaque la nacelle de graphite. Le carbure obtenu est alors complètement identique au carbure de M. Moissan. Le mélange fait avec du charbon de sucre fond plus difficilement qu'avec le noir de fumée, et le résidu est composé du carbure. Nous avons ensuite employé la quantité de charbon exactement indiquée par la formule $CeO^2 + 2C = Ce + 2CO$. En chauffant seulement jusqu'à fusion nous avons obtenu une masse recouverte de graphite présentant la forme des gouttes de liquide solidifiées. La cassure est cristalline et rouge brun intense. Au microscope la masse est presque homogène, parsemée seulement de quelques cristaux jaune d'or. Par l'eau froide la masse se résout en cristaux d'oxycarbure, peu attaquables par l'eau.

Préparation de l'oxycarbure de cérium. — Le mélange intime de 17g d'oxyde cérique et de 2g,2 de noir de fumée est placé dans une nacelle de graphite et chauffé au four électrique jusqu'à fusion, ce qui demande une minute avec un courant de 600 ampères et 120 volts. La masse obtenue est purifiée mécaniquement, puis broyée et traitée par l'eau glacée pour décanter l'oxyde hydraté formé. On lave ensuite les cristaux à l'alcool, à l'éther, et on les sèche dans le vide.

L'oxycarbure de cérium se présente en cristaux lamellaires de 1mm à 2mm, d'éclat presque métallique; ils sont tendres et faciles à pulvériser. Leur densité prise dans la benzine est de 4,835 à 17°. Nous n'avons trouvé dans ces cristaux que des traces de fer et une quantité très faible d'azote. Nous avons trouvé, en calcinant l'oxycarbure bien pulvérisé, dans un courant d'acide carbonique, avec de l'oxyde de cuivre, 1cm³ de ce gaz pour 3g d'oxycarbure. Le carbone était dosé par la méthode connue,

le cérium par une simple calcination. Nous avons obtenu ainsi :

						Théorie pour $2CeO^2CeC^2$.
Ce....	82,49	82,50	82,55	82,60	82,78	82,69
C.....	4,63	4,53	4,50	4,77	4,80	4,71
O.....	»	»	»	»	»	12,58

La composition analytique répond bien à la formule $2CeO^2CeC^2$.

Cet oxycarbure est stable à l'air; il ne change pas d'aspect, même après plusieurs semaines. L'eau, à la température ordinaire, ne réagit que très lentement; l'eau chaude le décompose partiellement en dégageant des carbures d'hydrogène.

Les acides étendus et concentrés, chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique, attaquent immédiatement cet oxycarbure : il se dégage des carbures d'hydrogène; une partie du cérium se dissout, l'autre se dépose et forme de l'oxyde CeO^2, qui, par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, dégage de l'iode. Nous avons voulu utiliser la décomposition par l'acide chlorhydrique pour doser le cérium combiné et non combiné, mais sans résultat satisfaisant. L'acide fluorhydrique ne réagit que très faiblement.

Les acides organiques : acétique, oxalique, tartrique, citrique, sont sans action à froid; à chaud, ils réagissent comme l'eau bouillante.

La potasse fondue réagit assez vivement; il se dégage des carbures d'hydrogène et l'oxyde de cérium se dépose.

Pour analyser les gaz obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons placé une certaine quantité de cristaux dans une éprouvette sur le mercure, et nous avons traité par l'acide chlorhydrique étendu. Après deux jours la décomposition était complète; nous

avons séparé le gaz du liquide et nous avons traité par la potasse pour enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique. Le gaz a été parfaitement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal ; nous avons pris pour l'analyse une première fois $5^{cm^3},15$ et une seconde $16^{cm^3}5$; il n'est resté qu'une très petite bulle de gaz non absorbée. Par conséquent, ce mélange gazeux était composé seulement de carbures non saturés.

Une autre portion d'oxycarbure a été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et évaporée doucement au bain-marie. Le résidu, traité par l'éther pur et sec, a laissé par évaporation un résidu qui nous a donné les réactions des carbures d'hydrogène non saturés.

L'oxycarbure de cérium chauffé à l'air brûle avec une légère incandescence et le résidu est formé d'oxyde cérique. L'oxygène ne réagit pas à la température ordinaire ; mais au-dessus du rouge la combustion a lieu. Il faut opérer sur un produit bien divisé.

Le fluor ne réagit pas à froid ; mais, à la température de 150° environ, l'attaque a lieu avec incandescence. Le résidu est du fluorure céreux mélangé d'oxyde cérique. Le chlore sec réagit seulement au rouge et transforme la matière en chlorure céreux et oxyde cérique. Le brome et l'iode se comportent de la même manière.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec ne réagit qu'au rouge et donne lieu à une transformation partielle en chlorure avec incandescence. Il en est de même pour les acides bromhydrique et iodhydrique.

Le soufre réagit à sa température d'ébullition avec production partielle de sulfure. L'hydrogène sulfuré donne une réaction semblable au rouge sombre. L'oxycarbure chauffé au four électrique fond, puis attaque la nacelle et fournit le carbure CeC^2 décrit par M. H. Moissan (¹).

(¹) *Loc. cit.*

N'ayant jamais obtenu de cérium dans ces réductions, nous avons essayé de former des alliages métalliques par réduction de l'oxyde par le charbon en présence d'autres métaux. L'étain, que nous avions choisi, car il forme facilement des alliages et il est peu volatil à ces températures, nous a donné des alliages à 1,5, 2, 2,5 et 3 pour 100 de cérium. Ces alliages, obtenus au four électrique en chauffant dans un creuset un mélange d'oxyde, de charbon et d'étain, sont stables à l'air et présentent l'aspect d'étain. Nous avons obtenu dans les nacelles de graphite un alliage contenant 17,62 pour 100 de cérium. Il s'oxydait lentement à l'air et n'était pas fusible au rouge vif dans un courant d'hydrogène. Le cuivre ne nous a pas donné d'alliage, et les expériences tentées avec le zinc n'ont pas fourni de bons résultats, à cause de la grande volatilité de ce métal au four électrique.

En fondant un mélange de 17^g d'oxyde cérique et de $3^g,3$ de noir de fumée, nous avons obtenu une masse contenant encore une quantité notable d'oxycarbure, mais le carbure mélangé décomposé par l'eau froide donne lieu à un dégagement de chaleur tel que l'oxycarbure se décompose en grande partie. En chauffant plus longtemps il ne se forme que le carbure CeC^2 mélangé de graphite. En employant encore plus de noir de fumée, $4^g,8$ de carbone pour 17^g de CeO^2, il se fait d'abord un mélange où prédomine le carbure et où il n'y a que peu d'oxycarbure. Ce carbure, formé avec un grand excès de carbone analysé soigneusement, nous a fourni exactement la formule CeC^2 indiquée par M. H. Moissan. Le carbone libre est à l'état de graphite. La proportion en est de 2 à 4 pour 100.

Conclusions. — En réduisant l'oxyde cérique par le charbon au four électrique de M. Moissan, il se fait, au commencement de la réduction, un oxycarbure $CeC^2\,2CeO^2$

qui se transforme rapidement en carbure CeC^2 si l'on continue la chauffe. L'oxycarbure est relativement stable. Il est cristallisé et donne, par l'action de l'eau, des carbures non saturés. Il se forme, en réduisant l'oxyde de cérium par le charbon en présence de l'étain, un alliage à proportion variable de cérium.

SUR LE SILICIURE DE CÉRIUM.

Ullik [1] donna le premier quelques indications sur la combinaison binaire du cérium avec le silicium. Par électrolyse du fluorure de potassium et du fluorure céreux par le courant de 8 éléments Bunsen dans un creuset de porcelaine, il obtint au pôle négatif une matière brune qui répondait à la formule Ce^2Si^3. En utilisant le four électrique de M. Moissan nous avons entrepris l'étude de ce corps. Nous avons placé dans une nacelle de graphite un mélange bien sec et non comprimé de $17^g,2$ d'oxyde de cérium et $8^g,5$ de silicium. En chauffant la nacelle dans un tube de graphite ouvert aux deux extrémités la fusion est très rapide et, pour 20^g de mélange elle ne dure guère plus d'une minute, en employant 600 ampères et 120 volts. La masse bien fondue est jaune gris pâle et contient souvent un ou deux morceaux de siliciure bien fondus et rassemblés. Si l'on chauffe plus longtemps, le siliciure est complètement disséminé dans toute la masse de scorie qui est cassante et facile à séparer. Elle se compose d'un mélange de silicate de cérium, des carbures de cérium et silicium. Les culots de siliciure sont soigneusement nettoyés et pulvérisés. On traite ensuite le siliciure par la soude étendue à 10 pour 100 et bouillante, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de silicium libre; on lave complètement par l'eau et l'on sèche. Il reste encore comme impureté du siliciure de

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1865, p. 1045.

carbone et des traces de fer, provenant du graphite des nacelles. L'analyse quantitative est faite en attaquant le siliciure par de l'acide chlorhydrique. On insolubilise la silice à la façon ordinaire et le cérium est dosé à l'état d'oxalate. Le carborundum est isolé de la silice par l'acide fluorhydrique. Nous avons ainsi obtenu :

					Théorie pour Si^2Ce.
Ce........	71,17	70,70	70,81	71,42	71,16
Si.........	28,97	28,60	28,86	18,67	28,83

La quantité de carborundum trouvée a varié de 3,5 à 6,64 pour 100. Ce corps était mélangé si intimement à la masse qu'il était impossible de le retirer par densité ou mécaniquement. Nous avons trouvé ces nombres en employant soit le silicium, soit au contraire l'oxyde de cérium en excès. Nous recommandons cependant de mettre un excès de silicium, car le rendement est alors notablement plus élevé et, de plus, le siliciure se réunit en un culot plus homogène.

Propriétés du siliciure. — Le siliciure de cérium forme des cristaux lamellaires, de couleur gris acier, assez durs et très cassants. Ils sont stables à l'air. Leur densité à 17° nous a donné comme moyenne de trois déterminations 5,67. Ces cristaux sont blanc d'argent lorsqu'on les examine au microscope. Ce corps est insoluble dans l'eau ou les dissolvants organiques. Il s'oxyde lorsqu'on le chauffe à l'air avec une notable incandescence, mais il se forme de l'oxyde céreux et de la silice, seulement à la surface des cristaux, l'intérieur reste inattaqué. Jeté dans une flamme de Bunsen il brûle avec un éclat comparable au magnésium.

L'eau froide ou chaude l'attaque à peine, l'acide chlorhydrique étendu le décompose lentement à froid, rapidement à l'ébullition. Nous avons recueilli le gaz dégagé

en plaçant une certaine quantité de siliciure dans une cloche graduée pleine de mercure et en y introduisant l'acide dilué. Le gaz dégagé, non spontanément inflammable, ne réagit pas sur le chlorure cupriammonique. Ce gaz, agité avec la potasse aqueuse, ne varie guère de volume; $10^{cm^3},51$ ont donné $10^{cm^3},53$, il n'y a donc pas de siliciure d'hydrogène formé. L'analyse eudiométrique montre que le gaz est de l'hydrogène pur.

L'acide sulfurique étendu décompose le siliciure, et donne aussi de l'hydrogène et de la silice gélatineuse; l'acide concentré agit peu à froid, violemment à l'ébullition. L'acide nitrique étendu ou concentré agit lentement à froid, plus rapidement à chaud. L'acide fluorhydrique le dissout lorsqu'il est concentré et froid. Il se fait du fluorure céreux volumineux.

Les alcalis étendus ne l'attaquent que peu, même à l'ébullition; cette propriété nous a permis d'isoler le siliciure de cérium du silicium libre. Les alcalis concentrés, au contraire, l'attaquent déjà à froid et l'action est rapide à chaud. L'ammoniaque n'a aucune action. Les alcalis fondus réagissent avec incandescence.

Le fluor l'attaque à froid, et il se forme du tétrafluorure de silicium et fluorure céreux. Le chlore ne réagit pas à froid sur le siliciure de cérium, mais il le détruit avec incandescence à chaud. Le brome et l'iode se comportent de la même façon, mais avec moins d'énergie. L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque seulement au rouge sombre avec faible incandescence. Le peroxyde d'azote, l'hydrogène, sont complètement sans action sur ce corps.

L'oxygène le transforme en oxyde de cérium et acide silicique, mais seulement superficiellement. L'hydrogène sulfuré au rouge produit une masse brun chocolat qui dégage de l'hydrogène sulfuré au contact des acides.

Il se fait un corps azoté lorsque l'on a chauffé ce siliciure dans l'ammoniaque sèche.

Le magnésium le décompose dans un courant d'hydrogène. Il se fait un siliciure magnésien donnant ensuite un gaz spontanément inflammable au contact de l'acide chlorhydrique.

Au four électrique le siliciure de cérium fond et brûle rapidement. Chauffé dans une nacelle de graphite, il est décomposé par le carbone en formant un siliciure de carbone et un carbure de cérium. Nous avons essayé d'obtenir le siliciure de cérium en chauffant un mélange d'oxyde de cérium et de silice. Mais la silice est trop volatile au four électrique; nous avons alors essayé à une température plus basse de réaliser ce composé. Pour cela nous avons fait un mélange de 10^g de fluorure céreux et 2^g de silicium pur, et nous l'avons chauffé dans l'hydrogène à la plus haute température dans un tube de porcelaine. Le gaz d'abord dégagé est du fluorure de silicium, mais la réaction se termine bientôt et il reste un mélange de silicium et de fluorure inattaqué.

Conclusions. — Par réaction simultanée du silicium sur l'oxyde cérique, il se fait au four électrique un siliciure métallique Si^2Ce analogue au carbure CeC^2, mais beaucoup plus résistant aux divers agents chimiques. Ce siliciure est le seul stable à cette haute température, quel que soit l'excès de l'un ou l'autre des corps réagissant. Le siliciure Ce^2Si^3 décrit par M. Ullik (1) ne se produit pas dans ces conditions. Le siliciure de cérium se différencie nettement dans son action sur les acides minéraux du siliciure de calcium décrit par MM. Moissan et Dilthey (2). Il se rapproche plus des siliciures des métaux lourds et ne donne pas naissance au silicon.

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 503.

DES PROPRIÉTÉS DE L'OXYGÈNE DU NOYAU PYRANIQUE. SÉRIE DINAPHTOPYRANIQUE

(TRAVAIL PRÉLIMINAIRE) ;

PAR M. R. FOSSE.

I.

On sait que le pyrane, constitué par une chaîne hydrocarbonée hétérocyclique, fermée par un atome d'oxygène, est représenté par :

CH^2

CH CH

CH CH

O

Le pyrane lui-même n'est pas encore connu, mais on a décrit un petit nombre de ses dérivés phénylés, comme le diphénopyrane ou xanthène

CH^2

O

le dinaphtopyrane ou dinaphtoxanthène

CH^2

O

Au contraire, la pyrone

CO
CH CH
CH CH
O

et un grand nombre de dérivés pyroniques sont parfaitement connus. Les plus intéressants des dérivés de la pyrone sont : les xanthones ou diphénopyrones

CO
O

et les flavones

CO
O

riche variété de colorants naturels jaunes, d'origine végétale, qui ont été l'objet de travaux importants surtout de la part de M. de Kostanecki, M. Perkin et leurs collaborateurs.

La présence de deux liaisons éthyléniques, dans le noyau pyranique, de part et d'autre de l'oxygène, donne à cet élément des propriétés curieuses.

Les réactions que nous avons découvertes aux corps de la série pyranique peuvent, pour la plupart, se grouper en :

Réactions basiques ;
Réactions oxydantes ;
Réaction acide.

RÉACTIONS BASIQUES.

Lorsque, à 1[at] d'hydrogène du groupement CH^2 d'un noyau pyranique, on substitue 1[at] d'halogène (chlore ou brome), on obtient des composés qui se conduisent comme des sels de base.

MM. Haller et Fosse les représentent par la formule générale suivante :

CH

O

X

(où X est un halogène).

Ce sont des sels de l'oxygène et ils se conduisent comme des sels de l'azote. Ils se combinent aux sels de platine, d'or, de mercure, à l'acide picrique et, d'une façon générale, aux réactifs des alcaloïdes.

La combinaison, avec le chlorure de platine, du produit de substitution monochloré du dinaphtopyrane

$$C^{10}H^6\langle{}^{CH}_{O}\rangle C^{10}H^6 \quad (O-Cl)$$

est des plus caractéristiques; elle répond à la formule suivante :

$$PtCl^4 + 2Cl - O\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle CH;$$

elle possède une constitution semblable à celle des chloroplatinates de bases

$$PtCl^4 + 2Cl - Az\equiv.$$

Dans ces deux formules, on trouve, pour 1[mol] de pla-

tine et 6^{at} de chlore : 2^{at} d'oxygène dans la premi
2^{at} d'azote dans la seconde.

L'oxygène et l'azote jouent le même rôle dans ces d chloroplatinates.

Dans la formule proposée :

CH

O

X

l'oxygène du noyau pyranique fonctionne comme basi et tétravalent.

On connaît (1), depuis fort longtemps, de nombreux de basicité et de tétravalence de l'oxygène.

Certains corps, contenant du carbone, de l'hydrog de l'oxygène, et dépourvus d'azote, fournissent, avec acides ou les éléments négatifs, des combinaisons ra lant les sels. Cette union des acides avec des substa oxygénées, sans azote, est due à l'oxygène. Ces con naisons sont caractérisées par leur facile décomposi en présence de l'eau qui régénère les constituants. plus anciennement connues sont :

Le nitrate d'aldéhyde cinnamique $C^9H^8O + AzO$ de Dumas et Péligot (2).

L'éther bromé, de Schützenberger (3) $[(C^2H^5)^2O + B$

Le sulfate de fluorescéine, de A. Baeyer.

(1) R. Fosse, *Les bases oxygénées et la valence de l'oxy* (*Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 octobre p. 931).

(2) Dumas et Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVII, p. 305.

(3) Schützenberger, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 8.

Le chlorhydrate d'orcéine, de A. Baeyer et E. Fischer (1).

Le chlorhydrate d'oxyde de méthyle

$$CH^3 - O - CH^3 + HCl,$$

de Charles Friedel (2), qui interprète la formation de ce sel de la façon suivante :

« ... on ne peut guère hésiter à admettre que la combinaison est due à deux atomicités supplémentaires de l'oxygène, servant à attacher l'acide chlorhydrique, soit en s'emparant de ses deux éléments, soit peut-être en saturant deux atomicités supplémentaires du chlore... »

Ces deux hypothèses se traduisent par les deux formules

$$CH^3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{O}} - CH^3, \qquad CH^3 - O - \underset{\underset{H}{|}}{Cl} - CH^3.$$

L'illustre chimiste montre l'analogie entre le chlorhydrate d'oxyde de méthyle et les bases sulfinium de Cahours (3).

De même que le soufre, bivalent dans le sulfure d'éthyle, devient tétravalent en se combinant à l'iodure d'éthyle

$$C^2H^5 - S - C^2H^5 + I - C^2H^5 = C^2H^5 - \underset{\underset{C^2H^5}{|}}{\overset{\overset{I}{|}}{S}} - C^2H^5,$$

de même, l'oxygène, bivalent dans l'oxyde de méthyle, prend la tétravalence en s'unissant à l'acide chlorhydrique

$$CH^3 - O - CH^3 + HCl = CH^3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{O}} - CH^3.$$

---

(1) A. Baeyer et E. Fischer, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIII, 1876, p. 68.

(2) C. Friedel, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, 1875, p. 160 et 241.

(3) Cahours, *Bull. Soc. Chim.*, t. LX, 1865, p. 620 et 1147.

Perkin (1) a signalé qu'un assez grand nombre de dérivés de la flavone se combinent aux acides.

Collie et Tickle (2) ont découvert que la diméthylpyrone s'unit moléculairement aux acides pour donner de véritables sels. Ces savants admettent, comme Charles Friedel, pour le chlorhydrate d'oxyde de méthyle, que l'oxygène fixe l'acide chlorhydrique en devenant tétravalent,

CO

CH^3 — ⬡ — CH^3

O

H ⁄ ∖ Cl

résultat entièrement comparable à la fixation des acides sur la pyridone

CO

CH^3 — ⬡ — CH^3

AzH

H ⁄ ∖ Cl

et, d'une façon générale, à l'action des acides sur l'ammoniac et les amines.

Par analogie avec la dénomination *ammonium* pour désigner les sels de l'azote quintivalent, ils adoptent celle d'*oxonium* pour représenter les sels de l'oxygène. Le chlorhydrate de pyrone devient ainsi le chlorure de pyronoxonium.

Enfin, d'après Baeyer et Villiger (3), toutes les substances

(1) PERKIN, *Society Chemical Journal*, t. LXVII, p. 647. — *Ibid.*, t. LXIX, p. 207.

(2) COLLIE et TICKLE, *Society Chemical Journal*, t. LXXV, 1899, p. 710.

(3) A. BAEYER et VILLIGER, *Deutsch. chemisch. Ges.*, 1901, p. 2679 —

oxygénées sont capables de fournir des sels de l'oxygène au contact d'un acide convenablement choisi. Ces savants ont réussi à obtenir des combinaisons salines entre des acides complexes et des représentants de toutes les fonctions chimiques oxygénées (alcools, éthers-oxydes, acides, éthers-sels, aldéhydes, acétones).

Les sels, dérivés du noyau pyranique dont nous avons fait connaître le premier exemple, *ont une formule générale et des propriétés très différentes des sels de l'oxonium.*

Tandis que les sels de l'oxygène, connus avant nos travaux, résultent, comme les sels ammoniacaux, de l'union pure et simple des deux composants,

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>O + HCl = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>O<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

CO — C — O — CH³ + H Cl = CH³ — CO — O(H)(Cl) — CH³

$$AzH^3 + HCl = H - \underset{H}{\overset{H}{Az}} - H \; \diagdown Cl$$

nos sels pyraniques se forment, non par *addition* d'hydracide, mais par *substitution* de 1^{at} d'hydrogène au moyen d'un halogène

CH² — O + Cl² = H Cl + CH — O — Cl

Ils résultent également de l'élimination de 1^{mol} d'
entre un hydracide et un pyranol d'après

CHOH

O

$+ HCl = H^2O +$

CH

O
Cl

On peut les considérer comme les sels d'un hydrate
peroxyde tautomérique d'un pyranol

CH

O
OH

$+ HCl = H^2O +$

CH

O
Cl

Et aussi comme les hypochlorites et bromites de la ba
dinaphtopyrane

CH

O
H

forme tautomérique de

CH^2

O

Ces hypochlorites, étant engendrés, d'après :

$$+ \mathrm{HO} - \mathrm{Cl} = \mathrm{H^2O} +$$

ils sont analogues, comme formation, aux sels de diazoïques (dont ils ont, d'ailleurs, comme on le verra plus loin, toutes les propriétés oxydantes)

$$\mathrm{R - Az = Az - OH + HCl = R - Az = Az - Cl + H^2O}$$

et aux chlor- et bromamines formées d'après

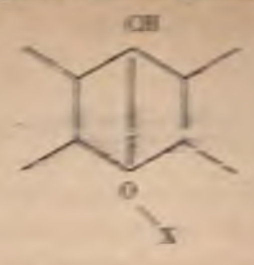
$$\mathrm{{R \atop R}\!>\!Az - H + Cl - OH = H^2O + {R \atop R}\!>\!Az - Cl.}$$

Les sels pyraniques, découverts par nous, partagent les propriétés basiques des sels d'oxonium, par le fait de leurs combinaisons doubles avec les réactifs des bases et par la présence d'un oxygène tétravalent; ils en diffèrent essentiellement par leur constitution, leur stabilité plus grande vis-à-vis de l'eau et leur pouvoir oxydant remarquable.

Nous désignerons par pyryle, le radical

dérivant du pyrane par perte de 1^{at} d'hydrogène et par sels de pyryl-oxonium ou simplement sels de pyryle les

corps représentés par la formule générale suivante :



RÉACTIONS OXYDANTES.

Les sels de pyryle de formule

où X est un halogène ou un radical acide, et l'hydroxyde de pyryle, obtenu en faisant $X = OH$, sont des oxydants d'une énergie remarquable.

L'action oxydante de ces corps se manifeste sur l'alcool, les iodures alcooliques et alcalins, sur la poudre de zinc.

Le bromure de dinaphtopyryle oxyde l'alcool en aldéhyde, dégage de l'acide bromhydrique et se transforme en dinaphtopyrane

$$C^{10}H^6 \left\langle \begin{matrix} CH \\ O \\ \quad\diagdown Br \end{matrix} \right\rangle C^{10}H^6 + C^2H^6O$$

$$= HBr + C^2H^4O + C^{10}H^6 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ O \end{matrix} \right\rangle C^{10}H^6$$

Cette réaction oxydante des sels de pyryle, non signalée jusqu'ici, pour les matières organiques sans azote, est com-

parable, abstraction faite de cet élément, à l'action de l'alcool sur les sels de diazoïque

$$R - Az = Az - Br + C^2H^6O = HBr + C^2H^4O + R - H + Az^2.$$

Le dinaphtopyranol $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CHOH\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6$, corps incolore, se comporte en solution neutre comme un alcool; en présence des acides organiques, il donne une solution rouge-sang et se conduit alors comme un véritable hydrate de peroxyde dont la formule

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 \quad \begin{matrix}\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

dérive de celle du dinaphtopyranol par migration de l'oxhydrile alcoolique sur l'oxygène pyranique (¹).

Rien ne peut mieux confirmer cette manière de voir que la mise en liberté par ce corps de l'iode des iodures alcalins ou alcooliques et l'oxydation de l'alcool en éthanal, ce qui s'exprime par

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + C^2H^6O = C^2H^4O + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6. \quad \begin{matrix}\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Cette réaction rappelle celle de l'alcool sur les quinones, à fonction peroxyde,

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. + C^2H^6O = C^2H^4O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right..$$

(¹) Il est possible que le dinaphtopyranol forme avec les acides organiques des peroxydes d'éthers-sels instables :

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 \quad \begin{matrix}\\ \diagdown O\diagdown\\ O\!=\!C\diagdown R\end{matrix}$$

La réaction oxydante des sels de pyryle est précieu généralisée, elle nous permettra, sans doute, de tra former en pyranes la série si nombreuse des pyrones na relles ou artificielles.

RÉACTION ACIDE.

L'oxygène du noyau pyranique peut également s'u à des éléments basiques comme l'azote.

Les sels de dinaphtopyryle $C^{10}H^6\langle {CH \atop {O \atop \diagdown X}} \rangle C^{10}H^6$, trai par l'ammoniac, donnent naissance à un corps azoté, co tenant deux fois le radical dinaphtopyryle

$$AzH\left[C^{10}H^6\langle {CH \atop O} \rangle C^{10}H^6\right]^2,$$

et que ses propriétés nous obligent à considérer, non p comme une amine où l'azote est uni au carbone, d'apr la formule

$$O\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle CH - AzH - CH\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle O,$$

mais comme un hydrate d'azote, d'un type nouveau :

$$CH\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle O - AzH - O\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle CH.$$

En effet, ce corps, traité par les hydracides, scinde molécule en sel d'ammonium et sel de dinaphtopyryl d'après

$$AzH\langle {O\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle CH \atop O\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle CH} + 3HCl = AzH^4Cl + 2CH\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle O.($$

Aux réactions basiques, oxydantes et acides de l'oxygè

du noyau pyranique viennent s'ajouter quelques autres propriétés qui ne sont pas moins curieuses et intéressantes.

On peut doubler la molécule dinaphtopyryle en bis-dinaphtopyryle et inversement dédoubler le bis-dinaphtopyryle.

Les sels de pyryle, traités par la poudre de zinc, soudent leur radical pyryle d'après l'égalité

$$2C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + Zn \quad (O-Br)$$

$$= ZnBr^2 + O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.$$

Inversement ce dipyryle, traité par le brome, fournit le retour inverse au type primitif, d'après la curieuse réaction suivante :

$$O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + Br^2 = 2CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\\hline C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Br.$$

Nous avons encore à signaler, dans cette série, un cas de rupture moléculaire d'un dérivé du dinaphtopyrane : le naphtyloldinaphtopyrane

$$OH - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.$$

Ce corps, en présence du brome, ne dégage pas d'hydracide, mais rompt sa molécule d'après l'égalité suivante :

$$OH.C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + Br^2$$

$$= OH.C^{10}H^6.Br + CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\\hline C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Br.$$

Cette curieuse action du brome nous paraît être le premier exemple connu d'une dégradation moléculaire, opérée sans chlorure ou bromure d'aluminium.

En outre, ce résultat entraîne une conséquence intéres-

sante et vérifie, en même temps, la constitution de l'aldéhyde oxynaphtoïque, qui est bien :

COH

OH

Si l'on compare les deux équations suivantes : celle de la formation du naphtyloldinaphtopyrane à partir de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β-naphtol avec celle de sa rupture moléculaire,

$$OH.C^{10}H^{6}-CHO+2C^{10}H^{6}.OH$$
$$=OH.C^{10}H^{6}.CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O+2H^{2}O,$$

$$OH.C^{10}H^{6}-CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O+Br^{2}$$
$$=OH.C^{10}H^{6}.Br+CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\\hline C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O-Br,$$

on voit que par l'action successive du β-naphtol sur l'aldéhyde oxynaphtoïque et par celle du brome sur le corps résultant, on a pu remplacer indirectement, dans

$$OH.C^{10}H^{6}-COH,$$

le groupement fonctionnel caractéristique $-C\left\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right.$ par un atome de brome et obtenir

$$OH.C^{10}H^{6}.Br.$$

Cette réaction nouvelle de substitution d'un atome mo-novalent au groupement $-C\left\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right.$ vérifie également la con-stitution de l'aldéhyde oxynaphtoïque.

Le bromonaphtol obtenu étant bromo-1-naphtylol-2,

Br

OH

l'aldéhyde oxynaphtoïque est bien méthanal-1-naphtylol-2,

COH

OH

Si l'on fait agir deux atomes d'halogène Cl ou Br sur le chlorure ou bromure de dinaphtopyryle, on obtient des dérivés trichlorés ou bromés possédant des propriétés oxydantes énergiques. La représentation de leur constitution peut se faire de plusieurs façons :

CH Cl

O

Cl Cl

CH

O

Cl Cl

Cl

CH

O

Cl — Cl — Cl

Dans l'une de ces formules un atome de chlore est trivalent.

Dans une autre l'oxygène est hexavalent. L'hexavalence de l'oxygène est rendue possible par celle du soufre démontrée nettement par les expériences de MM. Moissan

et Lebeau ([1]) sur l'hexafluorure :

$$\begin{array}{c} F\diagdown \quad \diagup F \\ F—S—F. \\ F\diagup \quad \diagdown F \end{array}$$

Ces propriétés si curieuses ne sont pas particulières aux seuls corps que nous avons étudiés, la plupart appartiennent sans doute aux corps de la série du pyrane et en représentent les lois générales.

II.

Les premiers dérivés du pyrane, auxquels nous avons découvert ces réactions, se forment dans l'action du chloroforme sur le naphtol-β.

C'est la réaction classique de Reimer et Tiemann, qui, appliquée au naphtol-β par M. G. Rousseau ([2]), conduisit ce savant à la découverte de l'aldéhyde oxynaphtoïque,

COH

OH

dont Kauffmann ([3]) a établi la constitution par oxydation et préparé la coumarine.

Mais, à côté de cet aldéhyde-phénol, se forment plusieurs produits secondaires, dont les formules brutes, la fonction chimique, la nature et les curieuses propriétés ont été gravement méconnues.

L'étude de ces corps présente d'assez sérieuses difficultés, par suite de leur poids moléculaire élevé, de leur

([1]) MOISSAN et LEBEAU, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 230.

([2]) ROUSSEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, p. 145.

([3]) KAUFFMANN, *Deutsch chem. Ges.*, 1882, p. 804.

faible solubilité, se prêtant difficilement à des déterminations cryoscopiques, et de leurs propriétés tout à fait inattendues.

Tandis que tous ces corps dérivent du dinaphtopyrane,

$$C^{10}H^6 \langle {}^{CH^2}_{O} \rangle C^{10}H^6,$$

Rousseau les a considérés comme possédant une molécule binaphtylique,

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - \\ | \\ C^{10}H^6 - \end{array}$$

Le plus important de tous, celui d'où l'on peut faire descendre tous les autres, est désigné sous le nom de binaphtylène-glycol et représenté par la formule :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;\;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}.$$

Il serait engendré de la façon suivante :

1° Deux molécules d'aldéhyde oxynaphtoïque perdraient sous une influence réductrice leurs deux hydroxyles phénoliques à l'état d'eau,

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{l} OH - C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \\ OH - C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \\ | \\ C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \end{array};$$

les deux molécules naphtaléniques se souderaient par les deux atomes de carbone, privés de la fonction phénol, et produiraient un dérivé du binaphtyle ;

2° Les deux fonctions aldéhyde se transformeraient en deux fonctions alcool tertiaire et enfin les deux atomes de carbone aldéhydiques, devenus les supports de ces deux fonctions alcool tertiaire, échangeraient une double liaison

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \\ | \\ C^{10}H^6 - C\langle^{O}_{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;\;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}.$$

Telle serait la genèse du binaphtylène-glycol, produit par deux réactions *a priori* irréalisables, à la température de 60°.

Comment a-t-on expliqué l'élimination si facile d'un hydroxyle phénolique?

Une partie du naphtol ou de l'aldéhyde oxynaphtoïque, en solution alcaline, absorberait de l'oxygène en se résinifiant et « cette oxydation profonde d'une partie des produits de la réaction s'accompagne d'une action réductrice inverse qui donne naissance à l'alcool ».

Pour légitimer ce double phénomène de réduction et d'oxydation, l'auteur admet, en somme, que la soude en solution aqueuse agit comme les alcalis en solution alcoolique sur les aldéhydes, dont une molécule s'oxyde et l'autre se réduit, ou comme les alcalis sur le camphre dont une molécule s'oxyde en acide et une autre se réduit en camphol.

Mais, tandis que dans ces réactions on n'obtient qu'une réduction facile : la transformation d'un aldéhyde ou d'une cétone en alcool, transformation qui peut être obtenue à froid par tous les réducteurs, Rousseau fait produire à cette réduction un résultat qui exige toujours des réactifs énergiques, agissant à des températures incomparablement plus élevées que celle de 60°, à laquelle prend naissance le corps.

Pour remplacer par un atome d'hydrogène un hydroxyle phénolique, il faut recourir à la méthode d'hydrogénation par l'acide iodhydrique de M. Berthelot, ou à celle de M. Grœbe, applicable seulement à quelques phénols à poids moléculaires élevés et qui consiste à distiller le phénol sur de la poudre de zinc. La chaux sodée produit également parfois cette réduction, mais à haute température.

L'auteur reconnaît que l'hydroxyle du phénol ordinaire est très stable, mais il pense qu'il n'en est plus de même pour celui du naphtol-β, et il s'appuie sur les données

suivantes : tandis que, contrairement aux assertions de Laurent et Hoffmann, il est impossible, à la température de 360°, de substituer le groupement amidogène AzH^2 à l'hydroxyle du phénol, ainsi que l'a établi M. Berthelot, il est facile de transformer par l'action du gaz ammoniac les naphtols en naphtylamines, d'après les expériences de Holdmann.

Enfin l'éthérification du naphtol-β, qui par l'acide sulfurique se transforme en oxyde de naphtyle, est encore pour Rousseau un argument en faveur de l'élimination facile d'un hydroxyle naphtolique, et il conclut : « Les naphtols, bien que présentant les allures générales des phénols, s'en distinguent par la facilité avec laquelle leur oxhydrile s'élimine dans des réactions variées ».

Pour établir la nature binaphtylique de son glycol, ce chimiste s'appuie sur une réaction pyrogénée. Le glycol, mélangé à de la chaux sodée, est d'abord chauffé, au bain d'huile, à 300°-330°, il se forme sur le col de la cornue des aiguilles fusibles à 188°, qu'il considère comme étant la binaphtylène-cétone,

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \Big> CO,$$

puis, le résidu de la cornue est chauffé, *au rouge,* dans un tube à combustion ; un corps jaune rougeâtre se sublime ; purifié il fond à 204°-205° et donne un picrate fusible à 196°. Ses propriétés correspondraient à celles de l'isodinaphtyle, préparé par Watson Smith, en faisant passer des vapeurs de naphtalène dans un tube chauffé au rouge ; il en résulterait que le glycol possède le squelette binaphtyle.

De cette réaction de la chaux sodée, l'auteur tire même une conclusion sur la constitution de ce binaphtyle.

Comme le binaphtylène-glycol est formé d'après

$$\begin{matrix} \beta\ OH - C^{10}H^6.COH \\ \beta\ OH - C^{10}H^6.COH \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} C^{10}H^6 - COH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - COH' \end{matrix}$$

il s'ensuivrait que le binaphtyle obtenu, qui est l'isodinaphtyle, dont la constitution à ce moment n'était pas sûrement établie, ne peut être qu'un dérivé ββ.

Pour affirmer que le produit de l'action de la chaux sodée sur le glycol est un binaphtyle, l'auteur n'en a pas fait l'analyse, il s'est contenté des points de fusion de ce corps et de son picrate, constantes physiques qui d'ailleurs sont assez différentes de celles attribuées par Smith au binaphtyle et à son picrate :

Points de fusion.

Binaphtyle de Smith........	187°
» Rousseau......	204°-205°
Picrate de Smith............	184°-185°
» Rousseau........	196°

Admettons, ce qui n'est pas démontré, que le glycol, chauffé au rouge avec de la chaux, donne du binaphtyle, il n'en résultera point qu'il possède la structure binaphtylique, car, à la température du rouge où a lieu la réaction, la naphtaline et le naphtol peuvent donner du binaphtyle.

Les résultats sont tout à fait différents, si l'on remplace la chaux sodée par la poudre de zinc. En distillant le prétendu glycol avec de la poussière de zinc, nous obtenons un mélange de naphtaline et de naphtol.

Le prétendu binaphtylène-glycol n'est pas un glycol : c'est un monoalcool; il ne dérive pas du binaphtyle, mais du dinaphtopyrane, c'est un dinaphtopyranol :

$$C^{10}H^6\langle{}^{CHOH}_{O}\rangle C^{10}H^6.$$

Il se forme, non par l'union de 2^{mol} d'aldéhyde oxynaphtoïque, mais par l'action directe du chloroforme sur le naphtolate de sodium

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} 2C^{10}H^7OH + CHCl^3 + 3NaOH \\ = 3NaCl + 3H^2O + C^{10}H^6\langle{}^{CHOH}_{O}\rangle C^{10}H^6. \end{array}\right.$$

La théorie de sa formation paraît des plus simples :

On peut admettre que le naphtolate de sodium agit sur le chloroforme en remplaçant 2[at] de chlore par deux groupements naphtoxy $C^{10}H^7O$

$$(2)\qquad CHCl.Cl^2 + 2NaOC^{10}H^7 = 2NaCl + Cl - CH\left\langle\begin{matrix}OC^{10}H^7\\ OC^{10}H^7\end{matrix}\right.$$

Ce corps intermédiaire, à fonction acétal monochloré, se transforme par migration moléculaire en dérivé monochloré du dinaphtolméthane

$$Cl - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6.OH\\ C^{10}H^6.OH\end{matrix}\right.$$

qui, en présence d'un excès d'alcali, remplace son atome de chlore par un hydroxyle, et en même temps perd une molécule d'eau pour donner un noyau pyranique

$$(3)\qquad \left\{\begin{matrix}Cl - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6 - OH\\ C^{10}H^6 - OH\end{matrix}\right. + NaOH\\ = NaCl + CHOH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + H^2O.\end{matrix}\right.$$

Cette transformation de la forme acétal du naphtol-β

$$R - CH\left\langle\begin{matrix}OC^{10}H^7\\ OC^{10}H^7\end{matrix}\right.$$

en fonction dinaphtolique

$$R - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6 - OH\\ C^{10}H^6 - OH\end{matrix}\right.$$

est un fait parfaitement établi; il en est de même de l'anhydrisation des dérivés dinaphtoliques en dérivés pyraniques

$$(4)\qquad R - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6 - OH\\ C^{10}H^6 - OH\end{matrix}\right. = H^2O + R - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.$$

Dans la condensation des aldéhydes avec le naphtol-β,

il est même, parfois, impossible d'isoler le dérivé dinaphtolique, formé d'après :

$$(5)\quad R-CHO+\begin{matrix}H.C^{10}H^{6}OH\\H.C^{10}H^{6}OH\end{matrix}=H^{2}O+R-CH\Big\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}-OH\\C^{10}H^{6}-OH\end{matrix}$$

C'est le dérivé pyranique qu'on obtient directement

$$(6)\quad R-CHO+\begin{matrix}H.C^{10}H^{6}OH\\H.C^{10}H^{6}OH\end{matrix}=2H^{2}O+R-CH\Big\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\Big\rangle O.$$

Nous avons identifié le prétendu glycol et ses dérivés avec le dinaphtopyranol synthétique et ses dérivés.

Nous avons transformé le prétendu glycol et le pyranol synthétique en dinaphtopyrane, d'après une réaction propre à la série pyranique et découverte par nous.

Du dinaphtopyrane, dont la formule est parfaitement établie,

CH^2

O

nous avons pu passer au bromure de dinaphtopyryle

CH

O

Br

et par substitution de OH à Br au moyen de KOH *alcoolique* nous avons obtenu

CHOH

O

le dinaphtopyranol synthétique, identique au prétendu glycol.

Inversement, du prétendu glycol et du pyranol synthétique, nous avons pu remonter au dinaphtopyrane en appliquant une des réactions découvertes par nous.

Glycol ou pyranol synthétique donnent dans l'acide acétique une solution rouge sang, qui, par addition d'alcool, se décolore en produisant de l'aldéhyde éthylique et le dinaphtopyrane d'après :

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} C^{10}H^6\begin{array}{c}\diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown O \diagup \end{array}C^{10}H^6 + C^2H^6O \quad (\text{CH} - \text{OH}) \\ = C^2H^4O + C^{10}H^6\begin{array}{c}\diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{array}C^{10}H^6. \end{array}\right.$$

L'action des hydracides sur le glycol était représentée par l'égalité

$$(8)\quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array} + HX = H^2O + \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - X \\ \quad | \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 - C - OH, \end{array}$$

elle doit être remplacée par

$$(9)\quad \left\{\begin{array}{l} C^{10}H^6\begin{array}{c}\diagup CHOH \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{array}C^{10}H^6 + HX \\ = H^2O + C^{10}H^6\begin{array}{c}\diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown O \diagup \end{array}C^{10}H^6. \quad (\text{CH} - \text{X}) \end{array}\right.$$

En effet, les corps représentés par la formule gén'rale

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6, \quad \text{(O}\diagdown X\text{)}$$

provenant de l'action des hydracides sur le prétendu glycol, sont identiques à ceux obtenus par les hydracides sur le pyranol synthétique ou par les halogènes sur le dinaphtopyrane d'après

$$(10)\quad C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + X^2 = XH + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6. \quad \text{(O}\diagdown X\text{)}$$

On avait cru que l'action de l'alcool sur les éthers du glycol enlevait simplement de l'hydracide en formant un anhydride

$$(11)\quad \begin{matrix}C^{10}H^6 - C - X\\ | \qquad\quad \|\\ C^{10}H^6 - C - OH\end{matrix} = HX + \begin{matrix}C^{10}H^6 - C\diagdown\\ | \qquad\quad \| \;\; O.\\ C^{10}H^6 - C\diagup\end{matrix}$$

Or l'anhydride ne dérive pas du binaphtyle, ce n'est autre chose que le dinaphtopyrane, et en outre l'alcool entre en réaction en donnant de l'aldéhyde, d'après l'équation suivante, qui doit remplacer la précédente :

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned}&C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + C^2H^6O \quad \text{(O}\diagdown X\text{)}\\ &= C^2H^4O + XH + C^{10}H^5\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6.\end{aligned}\right.$$

L'action de l'ammoniac alcoolique sur la bromhydrine du glycol ne donne pas une glycolamine

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned}&\begin{matrix}C^{10}H^6 - C - X\\ | \qquad\quad \|\\ C^{10}H^6 - C - OH\end{matrix} + 2AzH^3\\ &= AzH^4X + \begin{matrix}C^{10}H^6 - C - AzH^2\\ | \qquad\quad \|\\ C^{10}H^6 - C - OH\end{matrix},\end{aligned}\right.$$

mais une bis-dinaphtopyrylamine

$$(14)\quad \left\{ \begin{aligned} & 2\,CH\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O - Br + 2\,AzH^3 \\ & = AzH^4Br + \left(CH\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O \right)^2 AzH. \end{aligned} \right.$$

Les hydracides, agissant sur cette amine, n'en fournissent pas les sels

$$(15)\quad \begin{matrix} C^{10}H^6 - C - AzH^2 \\ | \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{matrix} + XH = \begin{matrix} C^{10}H^6 - C.AzH^2.HBr \\ | \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{matrix}$$

mais la décomposent; tout l'azote de l'amine passe à l'état de sel d'ammonium, et le sel de pyryle est régénéré :

$$(16)\quad \left\{ \begin{aligned} & CH\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O - AzH - O\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle CH + 3XH \\ & = AzH^4X + 2\,CH\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O - X. \end{aligned} \right.$$

Il en résulte que les chlorhydrates et bromhydrates décrits comme sels d'amine

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - AzH^2.HX \\ | \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 - C.OH \end{matrix}$$

non seulement ne possèdent pas cette formule brute, mais même ne contiennent pas d'azote.

Ces prétendus sels d'amine ne sont autre chose que les hypochlorites et bromites de dinaphtopyryle

$$CH\left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O - X.$$

L'action du chlorure de platine sur la solution chlorhydrique de l'amine ne donne pas un chloroplatinate d'amine

$$PtCl^4 + 2\,Cl.H.\begin{matrix} AzH^2 - C - C^{10}H^6 \\ \quad\ \| \qquad | \\ OH.C - C^{10}H^6 \end{matrix},$$

mais un mélange de chloroplatinate d'ammonium

$$PtCl^4 + 2\,ClAzH^4$$

et de chlorure double de platine et de dinaphtopyryle.

De sorte que, non seulement, le corps décrit comme étant représenté par :

$$PtCl^4 + 2\begin{matrix} C^{10}H^6 - CAzH^2.HCl \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{matrix}$$

ne possède pas cette formule, mais ne contient pas d'azote et n'est autre chose que

$$PtCl^4 + 2Cl.O\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ \overline{C^{10}H^6} \end{matrix}\rangle CH.$$

Le corps décrit comme étant le monoalcool correspondait au glycol; le binaphtylène-alcool

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - H \end{matrix}, \qquad C^{22}H^{14}O$$

possède, en réalité, une formule brute très différente : $C^{31}H^{20}O^2$; c'est le naphtyloldinaphtopyrane

$$OH.C^{10}H^6 - CH\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\rangle O,$$

dont nous avons établi la nature par l'analyse, la cryoscopie, des synthèses et la rupture de sa molécule par le brome. Le prétendu binaphtylène monoalcool n'est pas un alcool dérivé du binaphtyle, mais un phénol dérivé du trinaphtylméthane.

Le prétendu monoalcool et ses dérivés sont identiques au naphtyloldinaphtopyrane synthétique et à ses dérivés.

Nous avons obtenu le naphtyloldinaphtopyrane synthétiquement en condensant l'aldéhyde oxynaphtoïque avec le naphtol-β d'après :

$$(17) \quad \left\{ \begin{matrix} OH.C^{10}H^6 - COH + 2H.C^{10}H^6OH \\ = 2H^2O + OH.C^{10}H^6CH\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\rangle O. \end{matrix} \right.$$

Ce corps, quoique phénol, est insoluble dans les alcalis aqueux, mais donne un dérivé acétylé. C'est ce qui explique pourquoi il a pu être considéré comme un alcool.

Mais l'insolubilité dans les alcalis n'est qu'apparente, car, quoique insoluble dans l'alcool et les lessives alcalines même chaudes, il se dissout facilement dans l'alcool froid, contenant de la potasse ou de la soude, d'où l'addition d'eau le précipite inaltéré.

Le prétendu monoalcool, comme le naphtyloldinaphtopyrane synthétique, se dissout dans les alcalis alcooliques; ces solutions, traitées par les iodures alcooliques, fournissent des dérivés alcoylés identiques.

Le dérivé méthylé du monoalcool et du corps synthétique sont identiques au produit synthétique obtenu en condensant l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque avec le naphtol-β

$$(18)\quad \left\{ \begin{array}{l} CH^3O.C^{10}H^6COH + 2C^{10}H^7OH \\ \quad = H^2O + CH^3O.C^{10}H^6.CH\left\langle \begin{array}{l} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O. \end{array} \right.$$

Le prétendu alcool et le corps synthétique, traités par le brome, rompent leur molécule de la même manière d'après l'équation

$$(19)\quad \left\{ \begin{array}{l} OH.C^{10}H^6 - CH\left\langle \begin{array}{l} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O + Br^2 \\ \quad = OH.C^{10}H^6Br + CH\left\langle \begin{array}{l} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O - Br. \end{array} \right.$$

Enfin l'anhydride du prétendu glycol

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \mid \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^6 - C \end{array} \!\!\! > O$$

n'est autre chose que le dinaphtopyrane

$$CH^2\left\langle \begin{array}{l} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O.$$

Action du chloroforme sur le naphtol-β.

Nous avons été conduit à l'étude de cette réaction de la façon suivante :

Nous nous étions proposé de préparer l'orthoformiate

trinaphtylique, inconnu de formule

$$CH \begin{cases} O - C^{10}H^7 \\ O - C^{10}H^7. \\ O - C^{10}H^7 \end{cases}$$

Ce corps devait se former par double décomposition entre 1^{mol} de chloroforme et 3^{mol} de naphtolate alcalin d'après

$$CHCl^3 + 3Na - O - C^{10}H^7 = 3NaCl + CH(OC^{10}H^7)^3,$$

équation analogue à celle de la formation de l'orthoformiate d'éthyle ou éther de Kay

$$CHCl^3 + 3NaOC^2H^5 = 3NaCl + CH(OC^2H^5)^3.$$

Nous pensions obtenir l'orthoformiate trinaphtylique, étant donné que le β-naphtol se conduit souvent comme un alcool et que les alcools donnent facilement des orthoformiates.

La réaction, tentée en chauffant, en tubes clos, à 150°, les quantités théoriques des substances, en solution alcoolique, nous a conduit à des résultats différents.

Au lieu du trioxynaphtylméthane $C^{31}H^{22}O^3$, nous avons isolé, à côté d'autres substances, un corps de formule $C^{31}H^{20}O^2$.

En opérant avec 1^{mol} de chloroforme pour 3^{mol} de soude, la réaction finale était franchement acide et l'acidité due à de l'acide formique. A l'ouverture des tubes, on a constaté un peu de pression, causée par de l'oxyde de carbone, les parois étaient tapissées de NaCl et de longues aiguilles, fondant vers 200°, mesurant parfois plusieurs centimètres de long; la solution alcoolique contenait du naphtol inaltéré, de l'aldéhyde oxynaphtoïque, de l'acide formique et des matières résineuses.

En employant plus de 3^{mol} de soude pour 1^{mol} de chloroforme, de façon que la réaction finale fût alca-

line, nous avons obtenu un rendement beaucoup plus faible du corps en aiguilles et un deuxième corps directement cristallisé, d'apparence cubique, insoluble dans les lessives alcalines et la plupart des dissolvants, se décomposant au bloc Maquenne vers 265°.

La solution mère, traitée par l'eau, a fourni un précipité dont une partie, soluble à chaud dans les alcalis dilués, est formée de naphtol et d'aldéhyde oxynaphtoïque, et l'autre partie insoluble est identique au corps d'apparence cubique. Ceci nous a donné une remarque intéressante, utilisée dans la suite du travail, à savoir que : le corps d'apparence cubique, insoluble à chaud et à froid dans les solutions aqueuses d'alcali et dans l'alcool, est très soluble, à froid, dans les solutions alcooliques d'alcali, d'où l'addition d'eau le précipite inaltéré.

Le corps d'apparence cubique, obtenu en présence d'un excès d'alcali, convenablement purifié par cristallisation dans le nitrobenzène, puis dans l'acétone, analysé et cryoscopé, nous a conduit très exactement à la formule $C^{31}H^{20}O^{2}$ qui diffère de celle de l'orthoformiate désiré $C^{31}H^{22}O^{3}$ par 1^{mol} d'eau en moins.

Nous avons été fort surpris de nous apercevoir que ce corps paraissait identique à un de ceux obtenus par Rousseau, dans l'action du chloroforme, à 60°, au réfrigérant à reflux, sur le β-naphtolate de sodium dilué, et auquel ce savant a assigné la formule $C^{22}H^{14}O$.

Le corps en aiguilles, cristallisé plusieurs fois dans le benzène, se présente en beaux prismes groupés, incolores, fondant à 201° et auxquels l'analyse, la cryoscopie assignent la formule $C^{21}H^{14}O$.

Nous avons reconnu que ce corps était identique à celui décrit par Rousseau comme possédant la formule

$$C^{22}H^{12}O \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^{10}H^{6}-C \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6}-C \end{matrix} \!\!\! > O.$$

La formule d'une troisième substance

$$C^{22}H^{14}O^{2} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^{10}H^{6}-C-OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6}-C-OH \end{array}$$

nous a paru aussi inexacte que les précédentes.

Nous avons repris le travail de ce chimiste, en suivant autant que possible son mode opératoire pour obtenir les mêmes substances et en établir la véritable nature.

Action du chloroforme sur le naphtol à 60°. — Rousseau a, le premier, appliqué la réaction de Reimer et Tiemann au β-naphtol et découvert l'aldéhyde correspondant $OH-C^{10}H^{6}-COH$.

A une solution chauffée à 60° de 30g de β-naphtol et 45g de soude dans 250cm³ d'eau, il ajoutait peu à peu 40cm³ à 50cm³ de chloroforme. La liqueur, d'abord bleue, vire au bleu verdâtre et, finalement, au brun rougeâtre. Après 4 heures, il distillait l'excès de chloroforme, acidulait par H Cl le contenu du ballon, puis entraînait par la vapeur d'eau un corps qui, cristallisé dans l'essence de pétrole, fond à 77° : c'est l'aldéhyde oxynaphtoïque. Il avait remarqué, à la fin de la réaction, un dépôt considérable constitué en partie par la combinaison sodique de l'aldéhyde et par une autre substance insoluble dans les dissolvants ordinaires. Il néglige alors l'étude de l'aldéhyde, continuée par Kauffmann, pour s'attacher à celle du produit insoluble qui l'accompagne; il cherche les meilleures conditions de rendement et s'arrête aux proportions suivantes :

Dans un grand ballon, muni d'un reflux, il introduit 300g de naphtol, 200g de soude, 4l d'eau, chauffe au bain-marie à 60°, puis introduit peu à peu 200g de chloroforme. Le liquide se colore en bleu, puis en vert, finalement en jaune verdâtre et, en même temps, se forme un dépôt jaunâtre. Quand la couleur jaune est atteinte, il ajoute par petites portions 100g de chloroforme et 150g de soude. Il

chauffe encore 1 heure; distille l'excès de chloroforme; essore à la trompe; lave le précipité à l'eau bouillante, qui dissout la combinaison sodique de l'aldéhyde, à l'alcool bouillant, qui enlève une résine; il obtient ainsi une poudre d'un blanc gris, rendue tout à fait blanche par un dernier lavage à l'éther et à la benzine.

Rousseau regarde ce produit amorphe comme suffisamment pur pour la préparation des dérivés, il le croit presque uniquement composé de binaphtylène-glycol, mêlé d'un peu de l'anhydride correspondant et de binaphtylène-alcool.

Les produits, formés dans cette réaction, peuvent se diviser en deux groupes.

Dans le premier : les substances, solubles dans les lessives alcalines diluées, comprenant : l'aldéhyde oxynaphtoïque, une résine contenant 48 pour 100 d'oxygène.

Dans le second : les corps insolubles dans les alcalis aqueux formés :

1° Du glycol, $C^{22}H^{14}O^{2}$, qui constituerait les $\frac{4}{5}$ environ de la masse;

2° L'éther du glycol, $C^{22}H^{12}O$;

3° L'alcool monoatomique, $C^{22}H^{14}O$;

4° Une résine riche en carbone.

Nous laisserons de côté l'étude des deux résines et celle de l'aldéhyde oxynaphtoïque, qui a été l'objet d'un précédent travail, publié par nous au *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 371, pour étudier successivement :

1° Le dinaphtopyranol et ses dérivés (glycol et dérivés);

2° Le dinaphtopyrane (éther du glycol);

3° Le naphtyloldinaphtopyrane (binaphtylène-alcool).

Nous avons réussi à reproduire par la synthèse tous ces corps et leurs dérivés; ce qui, incontestablement, établit définitivement leur véritable nature.

III.

DINAPHTOPYRANOL : $C^{10}H^{6}\langle{}^{CHOH}_{O}\rangle C^{10}H^{6}$.

O

ET PRÉTENDU BINAPHTYLÈNE-GLYCOL $\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C - OH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^{6} - C - OH \end{matrix}$.

Ce corps s'obtient accompagné d'autres substances lorsque l'on fait agir le chloroforme sur le naphtolate de sodium dilué, à une température voisine de 50°. Il se forme d'après la réaction suivante :

$$CHCl^{3} + 3NaOH + 2C^{10}H^{7}OH$$
$$= C^{10}H^{6}\langle{}^{CHOH}_{O}\rangle C^{10}H^{6} + 3NaCl + 3H^{2}O.$$

A une température plus élevée, vers 60°, on obtient surtout le naphtyloldinaphtopyrane, qui résulte de l'équation suivante :

$$CHCl^{3} + 3NaOH + 3C^{10}H^{7}OH$$
$$= OH - C^{10}H^{6} - CH\langle{}^{C^{10}H^{6}}_{C^{10}H^{6}}\rangle O + 4H^{2}O + 3NaCl;$$

mais, même à la température de 50°, le dinaphtopyranol est toujours accompagné de naphtyloldinaphtopyrane.

Nous avons employé les proportions indiquées par Rousseau. Dans un grand ballon, muni d'un reflux, on a introduit 300^g de naphtol-β, 200^g de soude caustique, 4^l d'eau. La solution étant portée vers 50°, on a ajouté 200^g de chloroforme. On observe alors une coloration

bleu indigo, qui, après quelques heures, disparaît et fait place à une couleur jaune. Il s'est formé un dépôt jaunâtre et des bulles gazeuses de CO. On ajoute une nouvelle quantité de soude (150g) et de chloroforme (100g). La coloration bleue réapparaît, puis disparaît; on chauffe encore une heure; le précipité jaune qui recouvre la paroi du ballon est essoré, lavé à l'eau bouillante; on obtient ainsi une poudre d'un blanc gris.

Pour obtenir le pyranol pur, on traite cette poudre par la potasse alcoolique; le naphtoldinaphtopyrane entre en solution; le pyranol insoluble est lavé à l'eau, à l'alcool; on le fait cristalliser dans l'éther et l'on obtient de belles aiguilles groupées, rougissant superficiellement à l'air, fondant à 145°.

L'analyse de ce corps séché à basse température et fondant à 145° *après dessiccation* a donné :

Matière : 0,1701; CO^2, 0g,526; H^2O, 0,072.

Trouvé : C, 84,33; H, 4,70.

Théorie pour $C^{21}H^{14}O^2$: C, 84,56; H, 4,69.

Pour purifier ce même corps, Rousseau le dissolvait plusieurs fois dans l'éther et obtenait ainsi un corps insuffisamment pur, ainsi qu'en témoignent les nombres trouvés dans ses analyses :

C.........	86,01	86,21	85,94
H.........	4,65	4,63	4,60

Ces nombres dépassent d'environ 1 pour 100 ceux exigés pour la formule du binaphtylène-glycol.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - COH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - COH \end{array}$$

Théorie : C, 85,16; H, 4,51.

Nous établissons la nature du dinaphtopyranol par plusieurs réactions :

1° Par la transformation de ce corps en dinaphtopyrane;

2° Par deux synthèses du dinaphtopyranol en prenant comme point de départ : soit le dinaphtopyrane

$$C^{10}H^{6}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^{2}}{O}\rangle C^{10}H^{6},$$

soit la dinaphtopyrone

$$C^{10}H^{6}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}\rangle C^{10}H^{6}.$$

Transformation du dinaphtopyranol en dinaphtopyrane. — Le dinaphtopyranol obtenu dans l'action du chloroforme sur le naphtol-β, isolé comme nous l'avons indiqué, est dissous dans l'acide acétique. On obtient une solution rouge foncé, que l'on porte à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un reflux ; on ajoute une petite quantité d'alcool absolu, on voit alors la dissolution se décolorer et déposer des cristaux prismatiques. Les vapeurs, non condensées par le réfrigérant, sont reçues dans un tube à essai refroidi par un mélange de glace et de sel ; on obtient ainsi quelques gouttes d'un liquide possédant l'odeur caractéristique d'éthanal, recolorant la fuchsine décolorée par SO^2.

Le produit de la réaction, recristallisé dans le benzène, fond à 201° et donne un picrate fusible en tube étroit vers 173°, c'est le dinaphtopyrane

$$C^{10}H^{6}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^{2}}{O}\rangle C^{10}H^{6}.$$

L'équation de cette transformation très curieuse est la suivante :

$$(7)\qquad C^{10}H^{6}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{O}\rangle C^{10}H^{6} + C^{2}H^{6}O$$

$$= C^{2}H^{4}O + C^{10}H^{6}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^{2}}{O}\rangle C^{10}H^{6} + H^{2}O.$$

Synthèses du dinaphtopyranol. — Le dinaphtopyrane

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6}$$

découvert par Wolf (¹), traité par 1^{mol} de brome, nous a fourni un dérivé monobromé, qui sera décrit plus loin. Ce bromure, sous l'influence des alcalis alcooliques, remplace son atome d'halogène par un oxhydrile en donnant le dinaphtopyranol

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\O\\\diagdown Br\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} \rightarrow C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CHOH\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6}.$$

Le bromure de dinaphtopyryle est broyé dans un mortier avec KOH alcoolique, la couleur rouge de ce corps disparaît, on obtient une matière jaune qu'on lave avec de l'eau pour enlever KBr (²) et avec de l'alcool. Par cristallisation dans l'éther, on obtient de belles aiguilles groupées fusibles à 145°.

L'analyse a donné :

Matière : 0,2002 ; CO^2, 0,6195 ; H^2O, 0,0852.

Matière : 0,2254 ; CO^2, 0,6981 ; H^2O, 0,0981.

Trouvé : C, 84,39 et 84,46 ; H, 4,72 et 4,83.

Théorie pour $CHOH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$: C, 84,56 ; H, 4,69.

Nous avons encore réalisé la synthèse du dinaphtopyranol en partant de la dinaphtopyrone possédant la constitution

CO

O

(¹) *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 84.

(²) Il se forme un peu d'hypobromite de sodium.

Cette dinaphtopyrone a été obtenue par Bender ([1]) chauffant l'orthocarbonate d'éthyle et de β-naphtyle

$$(C^2H^5O)^2 = C = (OC^{10}H^7)^2$$

et par M. de Kostanecki ([2]) en traitant par l'anhydri acétique l'acide naphtolcarbonique

COOH
OH
→
CO
O

Nous l'avons obtenue facilement, d'après une no velle réaction, en traitant le carbonate de β-naphty $CO\langle^{OC^{10}H^7}_{OC^{10}H^7}$ par le carbonate de sodium vers 180°-20 Cet éther carbonique subit alors la décomposition su vante :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2CO\langle^{OC^{10}H^7}_{OC^{10}H^7} \\ \quad = CO^2 + 2C^{10}H^7OH + C^{10}H^6\langle^{CO}_{O}\rangle C^{10}H^6. \end{array} \right.$$

Cette pyrone, traitée en solution benzène-alcooliq par l'amalgame de sodium, nous a fourni une petite qua tité de pyranol accompagné d'une proportion notal d'un produit soluble dans les alcalis, composé naph lique qui a pris naissance, sans doute, par suite de l'o verture du noyau pyranique par la soude.

Nous avons obtenu d'assez bons résultats en opér la réduction en solution dans l'éther acétique bouilla Dans ces conditions, la soude provenant de l'amalga

---

([1]) BENDER, *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 702; t. XIX, p.
([2]) DE KOSTANECKI, *Deutsch. chem. Gesell.*, t. XXV, p. 1641.

disparaît au fur et à mesure de sa production à l'état d'acétate alcalin et ne peut plus exercer d'action sur le pyranol naissant.

On distille l'éther acétique, on enlève par l'eau l'acétate de sodium formé, le résidu est dissous dans l'acide bromhydrique chaud, on filtre pour séparer une substance insoluble. Par refroidissement, on obtient de magnifiques cristaux de bromure de dinaphtopyryle. Ceux-ci, traités par KOH alcoolique, fournissent le dinaphtopyranol fondant à 145° et donnant en solution acétique, en présence d'un peu d'alcool, le dinaphtopyrane engendré d'après l'équation

$$(7') \quad \left\{ \begin{array}{l} CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O - OH + C^2H^6O \\ \quad = C^2H^4O + CH^2\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O + H^2O. \end{array} \right.$$

Ces synthèses établissent nettement les relations qui existent entre le dinaphtopyrane, le dinaphtopyranol, le bromure de dinaphtopyryle et la dinaphtopyrone.

CH^2

O

CH.OH

O

L'identité du dinaphtopyranol, obtenu dans l'action du chloroforme sur le naphtol-β (prétendu binaphtylène-glycol), avec le dinaphtopyranol, obtenu par les synthèses précédentes, est encore parfaitement établie par la formation d'un même dérivé acétique, d'une même combinaison picrique et de dérivés identiques.

Action de l'anhydride acétique. — Quand on traite le produit brut de la réaction du chloroforme sur le naphtol-β, sommairement purifié ou plutôt décoloré, comme le faisait Rousseau, par l'anhydride acétique, à l'ébullition, pendant 1 heure, on obtient une solution violet foncé; celle-ci, décomposée par l'eau, abandonne une matière pâteuse, que l'on sèche parfaitement et que l'on reprend par le benzène bouillant; il reste une matière insoluble qui est l'acétate du prétendu monoalcool, tandis que la solution benzénique refroidie abandonne un corps cristallisé fondant à 192°. Par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, le point de fusion atteint 194°. Ce corps est

un dérivé acétique du dinaphtopyranol, il répond à la formule

$$CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.C^2H^3O^2 \quad \text{ou} \quad C^{23}H^{16}O^3$$

L'analyse a donné :

Matière : 0,1921; CO^2, 0,57; H^2O, 0,0844.

Matière : 0,1747; CO^2, 0,519; H^2O, 0,0749.

Trouvé : C, 80,92; 81,02; H, 4,88; 4,76.

Théorie : 81,17; 4,70.

Rousseau avait trouvé C = 79,44; H = 4,88.

Le dinaphtopyranol synthétique, soumis à l'anhydride acétique bouillant, donne également une solution violette, qui, traitée comme il a été dit plus haut, fournit un corps cristallisé fondant à 194°. C'est une combinaison acétique du dinaphtopyranol, répondant à la formule

$$CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.C^2H^3O^2.$$

L'analyse a donné :

Matière : 0,1705; CO^2, 0,507; H^2O, 0,074.

Trouvé : C, 81,09; H, 4,82.

Théorie : C, 81,17; H, 4,70.

Si, à 1^{mol} de prétendu binaphtylène-glycol et à 1^{mol} de dinaphtopyranol synthétiques, en solutions benzéniques distinctes, on ajoute 2^{mol} d'acide picrique en solution dans le benzène, il se forme, dans les deux cas, un précipité rouge très vif, remarquable par son éclat et son peu de solubilité. Le picrate formé est identique dans les deux cas, il fond avec décomposition dans le même intervalle de température de 205° à 211° au bloc Maquenne.

Propriétés. — Le dinaphtopyranol est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther bouillant, d'où il cristallise par évaporation et refroidissement en aiguilles groupées fondant à 145°.

Propriétés oxydantes du dinaphtopyranol. — Nous

nous étions proposé de préparer l'hypoiodite de di topyryle par l'action de l'acide iodhydrique sur le nol. Ce corps aurait dû se former d'après l'équatio vante :

$$(21)\quad C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\,OH\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} + HI = C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\O\\\diagdown I\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} +$$

Nous avons été très surpris d'obtenir, non pas l'l iodite désiré, mais le triiodure de dinaphtopyryle

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\O\\\diagdown I^{3}\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6}.$$

Pour la formation de ce corps, il fallait admettre même vers 50°, température de l'expérience, l' iodhydrique peut perdre rapidement de l'hydrogène, que le montre l'équation

$$(22)\quad \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\,OH\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} + 3HI\\ = C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\O\\\diagdown I^{3}\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} + H^{2}O + H^{2}.\end{matrix}\right.$$

Or il ne se forme pas la moindre bulle gazeus étudiant de plus près la réaction, nous avons iso produit de réduction : le dinaphtopyrane

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6}.$$

Les deux atomes d'hydrogène disponibles se p sur 1[mol] de pyranol qui se transforme en p d'après

$$(23)\quad C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH\,OH\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} + H^{2} = C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} +$$

de sorte que l'action de l'acide iodhydrique intéresse 2^mol de pyranol dont l'une se iode et l'autre se réduit, d'après l'équation (24), somme de (22) et (23),

$$(24)\quad \left\{ \begin{array}{l} 2C^{10}H^6\langle{CHOH \atop O}\rangle C^{10}H^6 + 3HI \\ = C^{10}H^6\langle{CH^2 \atop O}\rangle C^{10}H^6 + C^{10}H^6\langle{CH \atop {O \atop \diagdown I^3}}\rangle C^{10}H^6 + 2H^2O \end{array} \right.$$

Cette expérience a été faite de la façon suivante : on a dissous, à chaud, le dinaphtopyranol dans l'acide acétique cristallisable, la solution rouge obtenue, placée au bain-marie, a été additionnée de quelques gouttes d'une solution saturée d'acide iodhydrique; il s'est formé aussitôt un précipité sombre. L'acide iodhydrique a été ajouté jusqu'à ce que la solution acétique ne précipitât plus et fût décolorée.

Le dépôt essoré est formé d'une masse sombre contenant des aiguilles vertes. Après l'avoir séché et trituré, on l'épuise plusieurs fois par le benzène bouillant. Le résidu est constitué par une poudre cristalline à reflets verts. C'est le triiodure de dinaphtopyryle

$$C^{10}H^6\langle{CH \atop {O \atop \diagdown I^3}}\rangle C^{10}H^6,$$

ainsi que l'établit l'analyse.

La solution benzénique laisse déposer par refroidissement quelques cristaux vert doré de triiodure de dinaphtopyryle. On filtre, on concentre et par refroidissement on obtient de belles aiguilles de dinaphtopyrane

$$C^{10}H^6\langle{CH^2 \atop O}\rangle C^{10}H^6,$$

fondant à 201°, donnant un picrate rouge fusible en tube étroit vers 173°.

On voit donc que le dinaphtopyranol se conduit com un oxydant vis-à-vis de l'acide iodhydrique. Cette act oxydante ne se manifeste pas seulement sur ce réactif n sur une foule de corps appartenant à diverses fonctio sur certains métaux, sur les iodures alcalins.

Action du dinaphtopyranol sur le diphénopyran — Le dinaphtopyranol oxyde le diphénopyranol en dip nopyrone et se transforme par réduction en dinaph pyrane

$$(25)\quad \begin{cases} C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CHOH\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CHOH\\O\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \\ = H^2O + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH^2\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C^6 \end{cases}$$

On chauffe au reflux, à l'ébullition, une solution a tique équimoléculaire de ces deux corps. La solutio d'abord rouge foncé, se décolore peu à peu. Après déc loration presque complète et refroidissement de la sol tion on obtient des aiguilles de dinaphtopyrane, qui a caractérisé par son insolubilité dans les acides, son poi de fusion et celui de son picrate.

La solution acétique précipitée fournit une mas blanche qui cristallisée dans l'alcool et sublimée don de magnifiques aiguilles incolores, bien caractéristiques diphénopyrone, fondant à 174°.

Action du dinaphtopyranol sur l'alcool.

Formation d'aldéhyde et de dinaphtopyrane. L'alcool transforme le dinaphtopyranol en dinaphtop rane et s'oxyde en éthanal d'après

$$(7)\quad \begin{cases} C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ \mid \\ O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + C^2H^6O \\ \qquad\qquad \overset{\mid}{OH} \\ = C^2H^4O + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH^2\\O\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6 + H^2O. \end{cases}$$

A une solution acétique rouge-sang de dinaphtopyranol à l'ébullition et au reflux on ajoute quelques centimètres cubes d'alcool absolu ; on voit alors la solution se décolorer progressivement et presque complètement. Les vapeurs échappées au réfrigérant dont l'eau est maintenue vers 30°, condensées, possèdent l'odeur caractéristique de l'éthanal et fournissent les réactions caractéristiques de ce corps.

La solution acétique, faiblement teintée encore en rouge, est traitée par l'eau. Le précipité formé, séché, est dissous dans le benzène chaud d'où, par refroidissement, cristallisent des aiguilles groupées fondant à 201°. La solution benzénique de ce corps, additionnée d'une solution également benzénique d'acide picrique, donne un précipité rouge orangé qui, recristallisé et séché, fond en tube étroit, vers 173° en un liquide rouge foncé. Le corps formé dans l'action de l'alcool sur le dinaphtopyranol n'est autre chose que le dinaphtopyrane.

L'équation de cette réaction

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O.OH + C^2H^6O \\ \quad = C^2H^4O + H^2O + CH^2\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O \end{array}\right.$$

est comparable à celle de l'alcool sur nos sels de pyryle, ainsi qu'on le verra plus loin,

$$(26)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O - X + C^2H^6O \\ \quad = C^2H^4O + XH + CH^2\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O, \end{array}\right.$$

à celle de ce même réactif sur les sels de diazoïque, en faisant abstraction de l'azote,

$$C^6H^5-Az=Az-X+C^2H^6O=C^2H^4O+XH+C^6H^5.H+Az^2,$$

et à celle de l'alcool sur les quinones à fonction peroxyde

$$C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} + C^2H^6O = C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} + C^2H^4O.$$

Action du dinaphtopyranol sur les phénols (naphtol-β et pyrogallol). Formation de naphtyloldinaphtopyryle.

$$OH - C^{10}H^6 - CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O.$$

Le naphtol-β, ajouté à une solution acétique, à l'ébullition et au reflux, de dinaphtopyranol se décolore progressivement en abandonnant un corps cristallisé sur les parois du ballon. Celui-ci, remarquable par son insolubilité dans l'alcool, le benzène, l'éther, le chloroforme, se dissout dans l'acétone à l'ébullition et cristallise par refroidissement et évaporation en beaux prismes incolores retenant de l'acétone. Par dessiccation ils perdent l'acétone de cristallisation et tombent en poussière. Ce corps fond à 273° en tube étroit. Il est insoluble dans les alcalis aqueux et l'alcool même bouillant, il se dissout à froid dans les alcalis alcooliques, d'où l'addition d'eau le précipite inaltéré. Il est identique au naphtyloldinaphtopyrane

$$OH - C^{10}H^6 - CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O,$$

dont on verra plus loin l'étude et que nous avons obtenu dans l'action du chloroforme sur le naphtol-β et par synthèse au moyen de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du naphtol-β :

$$(27)\quad \left\{\begin{array}{l} OH - C^{10}H^6COH + 2\,C^{10}H^7OH \\ \quad = 2\,H^2O + OH.C^{10}H^6CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O.\end{array}\right.$$

Il est engendré d'après l'équation suivante

$$(28)\quad \left\{ \begin{array}{l} CH\langle\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix}\rangle O - OH + H.C^{10}H^6OH \\ \quad = H^2O + HO.C^{10}H^6 - CH\langle\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix}\rangle O. \end{array} \right.$$

Dans une première phase il se forme

$$CH\langle\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ \overline{C^{10}H^6} \end{smallmatrix}\rangle O - C^{10}H^6OH,$$

qui se transforme, dans une deuxième, en naphtoldinaphtopyrane

$$OH.C^{10}H^6 - CH\langle\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix}\rangle O.$$

Le carbone de la molécule naphtolique, qui se soude avec le CH pyranique, est en position α voisine de l'OH naphtolique. La constitution de ce corps est la suivante:

Action du pyrogallol. — Si l'on ajoute une petite quantité de ce corps à une solution acétique rouge de pyranol, celle-ci est rapidement décolorée.

Action des iodures alcalins. — Si l'on verse une solution acétique d'iodure de potassium dans une solution

acétique de pyranol, on voit immédiatement se former un précipité sombre, cristallisé à reflets verts. L'iode de l'iodure de potassium échappe à sa combinaison alcaline pour donner une combinaison organique très riche en iode. Il paraît se former simultanément une deuxième substance, probablement suivant une réaction semblable à celle de l'action de l'acide iodhydrique sur le pyranol.

Action de la poudre de zinc. — La poudre de zinc décolore rapidement une solution acétique chaude de dinaphtopyranol. Il se forme le bisdinaphtopyryle, corps dont nous verrons l'étude plus loin.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2\,CH\begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O - OH + Zn \\ = Zn(OH)^2 + \left(CH\begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O \right)^2. \end{array} \right.$$

Ces nombreuses réactions oxydantes montrent nettement que le dinaphtopyranol

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH\text{-}OH \diagdown \\ \diagdown \;\; O \;\; \diagup \end{matrix} C^{10}H^6$$

ne peut pas être considéré comme un alcool, en solution acétique, mais comme un dérivé de l'eau oxygénée, comme un hydrate de peroxyde de formule

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \;\;\; | \;\;\; \\ \diagdown O \diagup \\ \;\;\; \diagdown OH \end{matrix} C^{10}H^6.$$

On sait que le premier peroxyde connu, le peroxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O^4$, a été découvert par M. Berthelot par l'action de l'ozone sur l'éther.

MM. Baeyer et Villiger ont préparé un grand nombre de peroxydes organiques et d'hydrates de ces peroxydes.

Il est possible que l'acide acétique et le pyranol four-

nissent un sel instable résultant de l'élimination d'eau entre l'OH du pyranol et un H de l'acide

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ O\end{array}\right\rangle C^{10}H^{6},$$
$$\diagdown O - CO - CH^{3}$$

ce serait ce peroxyde d'éther qui produirait les réactions oxydantes.

Il y aurait alors analogie complète entre l'action des acides organiques et des acides minéraux sur le pyranol.

Ainsi qu'on le verra plus loin, le dinaphtopyranol traité par les hydracides HCl ou HBr fournit des dérivés monochlorés et monobromés qu'en raison de leurs propriétés oxydantes MM. Haller et Fosse ont représentés par la formule

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ O\end{array}\right\rangle C^{10}H^{6}.$$
$$\diagdown Cl$$

Le dinaphtopyranol, chauffé quelque temps à l'étuve, perd une molécule d'eau en doublant sa molécule pour donner l'oxyde de bis-dinaphtopyryle.

Oxyde de bis-dinaphtopyryle. — Dinaphtopyryle-oxy-dinaphtopyryle

$$\left(C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{c}CH\\ O\end{array}\right\rangle C^{10}H^{6}\right)^{2} O.$$

Ce corps s'obtient par le chauffage ou la dessiccation à l'étuve du dinaphtopyranol.

Lorsqu'on prend le point de fusion du pyranol au bloc Maquenne, on voit fondre ce corps à 145°, puis se solidifier à une température plus élevée et fondre à nouveau avec décomposition vers 250°. Lorsqu'on prend le point de fusion très lentement de façon à maintenir quelque temps la température au-dessous de 145°, la substance ne fond que vers 250°.

L'oxyde de bis-dinaphtopyryle se forme également dans l'action du chloroforme sur le naphtol-β. Pour l'extraire des autres corps formés, on traite par l'éther le produit insoluble de cette réaction, préalablement épuisé au moyen de la potasse alcoolique, l'éther dissout le pyranol et laisse l'oxyde de bis-dinaphtopyryle. On purifie ce dernier par cristallisation dans le chloroforme bouillant.

Analyse du produit de déshydratation du dinaphtopyranol :

Matière : 0,1747 ; CO^2, 0,5574 ; H^2O, 0,072. Trouvé C, 87,01 ; H, 4,57 ; Théorie pour

$$\left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O\right)^2 O :$$

C, 87,19 ; H, 4,49.

Cryoscopie :

Matière	1,0202
Nitrobenzène	59,45
Abaissement	0°,22

Trouvé : M = 569. Théorie : M = 578.

Traité par l'anhydride acétique, l'oxyde de bis-dinaphtopyryle fournit le même dérivé acétylé fusible à 194° que le dinaphtopyranol

$$(30)\quad \left\{\begin{array}{l}\left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O\right)^2 O + (CH^3-CO)^2O\\ = 2\,C^2H^3O^2.CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.\end{array}\right.$$

L'oxyde de bisdinaphtopyrile comme le dinaphtopyranol traité par les hydracides fournit des sels de pyryle

$$(31)\quad \left\{\begin{array}{l}\left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O\right)^2 O + 2\,HCl\\ = H^2O + 2\,CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\\hline C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Cl.\end{array}\right.$$

$$(32)\quad CHOH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + HCl = H^2O + CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\\hline C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle \dot{O} - Cl.$$

IV.

DINAPHTOPYRANE

CH^2

O

ET ANHYDRIDE DU PRÉTENDU BINAPHTYLÈNE GLYCOL

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C \end{array} \!\!> O.$$

Sous le nom d'anhydride ou d'éther du binaphtylène-glycol on a décrit un corps qui posséderait la formule $C^{22}H^{12}O$

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C \end{array} \!\!> O \quad \text{dérivant de} \quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C - OH. \end{array}$$

Il accompagnerait en petite quantité les produits de la réaction du chloroforme sur le naphtol-β.

Il se formerait surtout par l'action de l'alcool bouillant sur les éthers chlorhydrique ou bromhydrique du glycol.

L'action de l'acide bromhydrique fumant sur le glycol n'éthérifierait qu'une seule fonction alcool pour donner un mono-éther de glycol d'après

$$(33) \quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array} + H\,Br = \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{array}.$$

Cet éther, traité par l'alcool bouillant, perdrait simplement de l'acide bromhydrique et donnerait naissance à l'anhydride

$$(34) \quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{array} = H\,Br + \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6 - C \end{array} \!\!> O.$$

Le corps considéré comme l'anhydride

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C \end{matrix} \!\!> O$$

du binaphtylène-glycol

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{matrix}$$

est en réalité l'anhydride

$$CH^2 \begin{matrix} / C^{10}H^6 \backslash \\ \backslash C^{10}H^6 / \end{matrix} O$$

du dinaphtolméthane

$$CH^2 \begin{matrix} / C^{10}H^6 - OH \\ \backslash C^{10}H^6 - OH \end{matrix}.$$

Le corps représenté par la formule

$$C^{22}H^{12}O$$

possède en réalité la formule

$$C^{21}H^{14}O.$$

L'analyse a fourni à Rousseau les nombres suivants : C, 89,81 et 89,66; H, 4,68 et 4,87.

La théorie pour $C^{22}H^{12}O$ exige C, 90,41 ; H, 4,11.

L'anhydride de Rousseau, plusieurs fois cristallisé dans le benzène, jusqu'à point de fusion constant, 201°, a donné les résultats suivants à l'analyse :

Matière : 0,2052 ; CO^2, 0,6735 ; H^2O, 0,0915 ;
Matière : 0,3901 ; CO^2, 1,2764 ; H^2O, 0,1739 ;
Matière : 0,1874 ; CO^2, 0,6131 ; H^2O, 0,086.
Trouvé : C, 89,50 ; 89,25 ; 89,28 ; H : 4,95 ; 4,95 ; 5,10.
Théorie pour $C^{21}H^{12}O$: C, 89,36 ; H : 4,96.

Pour identifier le corps de Rousseau au dinaphtopyrane ou dinaphtoxanthène, nous avons préparé ce corps en partant de l'aldéhyde formique et du naphtol-β.

Le dinaphtoxanthène a été obtenu par Wolf (*D. ch. G.*, t. XXVI, p. 84), en traitant à 110°, par l'oxychlorure de phosphore, le dinaphtolméthane

$$CH^2\begin{cases}C^{10}H^6-OH\\C^{10}H^6-OH\end{cases}$$

en solution dans le toluène.

Le β-dinaphtolméthane lui-même a été découvert et préparé par Hosaens (*D. ch. G.*) en chauffant le β-naphtol en solution acétique avec la formaldéhyde.

Manasse (*D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2412) obtient le dinaphtolméthane en traitant à froid 2^{mol} de β-naphtol en solution sodique par une molécule de formaldéhyde en solution à 40 pour 100. Ce dernier mode d'action de la formaldéhyde sur les phénols, en milieu alcalin, conduit, en général, à la production d'alcools-phénols; pour le β-naphtol il y a exception et formation de la combinaison sodique du dinaphtolméthane.

M. Delépine, dans son intéressante étude sur les acétals de phénols (*Annales de Chimie*, juillet-août, t. XXIII, 1901), donne une préparation de dinaphtolméthane, obtenu directement cristallisé par l'action du méthylal sur le naphtol-β, en présence de 1-2 gouttes d'HCl.

Nous obtenons rapidement, et d'un seul coup, le dinaphtopyrane, sans isoler le dinaphtolméthane, de la façon suivante :

Nous dirigeons un courant de gaz chlorhydrique dans une solution acétique de 2^{mol} de naphtol-β, tenant en suspension 1^{mol} de trioxyméthylène; au bout de quelques instants, le contenu du ballon se prend en une masse cristalline de dinaphtolméthane; on porte à l'ébullition la solution acétique surmontée d'un réfrigérant et l'on continue le courant d'HCl; le dinaphtolméthane perd une molécule d'eau, se transforme en dinaph-

tolpyrane qui, quoique peu soluble dans l'acide acétique chaud, se dissout en donnant une solution rouge sang, grâce à l'acide chlorhydrique, avec lequel il contracte sans doute une combinaison plus soluble, mais peu stable.

Lorsque le tout est entré en solution, on chauffe encore une heure, on distille la majeure partie de l'acide acétique, on verse dans de l'eau chaude le résidu rouge pâteux de la distillation, on porte à l'ébullition. On obtient ainsi une masse solide de couleur foncée, qu'on pulvérise aussi finement que possible et qu'on chauffe à l'ébullition avec de la soude diluée jusqu'à décoloration complète; on lave, on sèche et, par cristallisation du benzène ou du toluène, on obtient de belles aiguilles groupées, fondant à 201°.

Identification de l'anhydride du binaphtylène-glycol avec le dinaphtopyrane.

A une solution benzénique chaude d'anhydride du glycol et à une solution benzénique de dinaphtopyrane, on ajoute de l'acide picrique dissous dans C^6H^6, on obtient dans les deux cas une coloration rouge et la formation d'un picrate rouge qui, recristallisé, fond dans les deux cas, en tube étroit, vers 173°.

Le dosage d'azote dans l'un d'eux conduit à la formule

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C^6H^2(AzO^2)^3.OH$$

Matière, 0,4156; azote, $43^{cm^3},8$; $t = 16$; $p = 740$.

Trouvé : $Az = 11,9$; théorie : $Az = 11,3$.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS D'UN SILICIURE DE RUTHÉNIUM (1);

PAR MM. H. MOISSAN ET WILHEM MANCHOT.

Lorsque l'on chauffe au four électrique un mélange de 1g,5 de ruthénium en poudre et de 7g de silicium cristallisé, placé dans une nacelle de charbon au milieu d'un tube de même substance, on obtient rapidement la fusion du mélange, puis la combinaison se produit; elle est accusée par un rapide dégagement de vapeur, enfin le liquide redevient tranquille et, à ce moment, on arrête l'expérience. Cette dernière ne demande pas plus de 2 à 3 minutes avec un courant de 600 ampères sous 120 volts. Au moment de la combinaison, une certaine quantité de métal a été volatilisée sous forme de vapeur brune. Il est important que le courant du four électrique soit très constant; sans quoi les résultats ne sont pas comparables. Cette expérience a été répétée plusieurs fois dans un creuset de charbon et a toujours donné les mêmes résultats.

On obtient, dans ces conditions, un culot métallique bien fondu et qui présente toujours le même aspect lorsque l'on fait varier le poids du silicium du simple au double. Cette substance est concassée, réduite en poudre, puis traitée par une lessive de soude au bain-marie et, ensuite, par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Il reste, après ces traitements, des cristaux blancs, brillants, mélangés à des quantités variables de carborundum que l'on peut séparer, grâce à leur différence de densité, au moyen de l'iodure de méthylène.

(1) Nous avons poursuivi ces recherches au moyen d'un bel échantillon de ruthénium métallique qui nous a été remis par M. Mathey, de Londres. Nous tenons à adresser à ce grand industriel tous nos remercîments.

Le même composé peut être obtenu dans un état de pureté plus grand, en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange de 1g,5 de ruthénium, 15g de silicium et 5g de cuivre. La réaction se produit alors avec plus de régularité à la température d'ébullition du siliciure de cuivre, et, après le même traitement que précédemment, on obtient un siliciure de ruthénium très bien cristallisé, exempt de siliciure de carbone et répondant à la formule RuSi. Le rendement est d'environ 80 pour 100 du poids du ruthénium mis en expérience (1).

Propriétés physiques. — Les cristaux que l'on prépare ainsi se présentent en prismes terminés par des pyramides ou sous forme de dendrites à arêtes bien arrêtées. Ces cristaux, très brillants, possèdent une couleur blanche et un aspect métallique. Dans certaines préparations, nous avions obtenu une substance de couleur plus foncée, mais cela tenait à une oxydation superficielle ; ces derniers cristaux reprennent tout leur éclat dès qu'on les maintient quelques instants au contact de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu.

Leur densité est de 5,40 à la température de + 4°. L'action du silicium sur le ruthénium fournit donc un siliciure formé avec augmentation de volume. Ce siliciure de ruthénium est très dur. Il raye avec facilité le cristal de roche, la topaze et le rubis. Sa poussière est sans action sur une surface bien polie de diamant. Il est volatil au four électrique.

Propriétés chimiques. — Ce siliciure de ruthénium est un composé très stable. Cependant, le fluor l'attaque à froid en produisant une vive incandescence. Le chlore l'attaque lentement et incomplètement vers 500° ; mais au

(1) Lorsque l'on emploie dans cette préparation une quantité de cuivre plus grande, il se forme un autre siliciure moins riche en silicium qui, légèrement chauffé, prend feu dans un courant de chlore.

rouge, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur notable. Même à plus haute température, l'attaque n'est pas complète.

Les vapeurs de brome et d'iode réagissent lentement sur ce siliciure en poudre, à une température de 600°. La réaction est, en tous points, comparable à celle du chlore.

Brusquement chauffé, le siliciure de ruthénium brûle dans l'oxygène avec une belle incandescence. Du reste, les oxydants, tels que le chlorate de potassium en fusion, l'attaquent d'une façon progressive, mais sans incandescence. On perçoit en même temps l'odeur de peroxyde de ruthénium RuO^4. De même, le bichromate de potassium en fusion l'attaque lentement.

La vapeur de soufre au rouge sombre décompose ce siliciure ; à la même température, il est lentement attaqué par le sodium et le magnésium en fusion.

Le siliciure de ruthénium n'est pas attaqué par tous les acides à leur température d'ébullition, et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, qui ne fournit aucune action à froid, ne réagit à chaud qu'avec une extrême lenteur.

La potasse et le carbonate de potassium fondus attaquent plus difficilement le siliciure que le métal. Il en est de même pour le mélange de ces composés avec l'azotate de potassium. Par contre, un mélange de bisulfate et d'azotate de potassium attaque lentement ce siliciure, avec production de perruthénate.

On sait avec quelle facilité l'hypochlorite de potassium attaque le ruthénium. Cette solution n'exerce aucune action sur le siliciure. Cette stabilité du siliciure de ruthénium, soit en présence des hypochlorites alcalins, soit en présence d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, démontre bien que notre nouveau composé ne renferme ni métal ni silicium libre.

Analyse. — Ce dosage est assez délicat. Pour attaquer

le siliciure de ruthénium, nous avons employé un artifice indiqué par Joly dans ses belles recherches sur les composés de ce métal (¹). Nous avons fait agir, sur un poids déterminé de siliciure, un mélange (bien exempt d'oxygène) de chlore sec en excès et d'oxyde de carbone. Il faut avoir soin de faire cette attaque au-dessous du rouge naissant pour que le chlorure anhydre sublimé ne soit pas trop difficile à détacher du verre. Le chlorure de silicium produit dans cette réaction est recueilli, transformé en silice, et, du poids de cette dernière, il est facile de déduire le poids de silicium du composé. Le mélange formé de chlorure de ruthénium et du résidu de siliciure non attaqué (résidu très faible lorsque l'attaque a été assez longue) est chauffé dans une courant d'hydrogène pour réduire le chlorure à l'état de métal, puis pesé après refroidissement dans une atmosphère d'acide carbonique. On reprend ensuite par une solution d'hypochlorite à chaud, qui dissout le ruthénium et laisse le résidu de siliciure. La différence entre ces deux pesées donne le poids de ruthénium.

Dans la plupart de nos analyses, en partant de $0^{g},2$ de siliciure, l'attaque était complète après 1 heure 30 minutes. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour RuSi.
Ruthénium....	77,94	77,65	»	77,98	78,17
Silicium......	»	20,17	22,10	21,03	21,83

Conclusions. — En résumé, à la température de fusion du ruthénium, ce métal se combine avec facilité au silicium pour donner un siliciure de formule RuSi de densité 5,40, parfaitement cristallisé, possédant une grande dureté et très stable en présence de la plupart des réactifs.

(¹) A. Joly, *Action du chlore sur le ruthénium* (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 291).

DES PROPRIÉTÉS DE L'OXYGÈNE DU NOYAU PYRANIQUE, SÉRIE DINAPHTOPYRANIQUE

(TRAVAIL PRÉLIMINAIRE) (suite);

PAR M. R. FOSSE.

V.

LES SELS DE DINAPHTOPYRYLE

ET LES ÉTHERS DU BINAPHTYLÈNE-GLYCOL

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^6 - C - X \end{array}$$

Rousseau a constaté que le prétendu glycol traité par acide bromhydrique bouillant fournit une solution rouge ng, qui laisse cristalliser, par refroidissement, des paillettes rouges, à reflets verts, formées d'après l'équation

$$(4)\quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{array} + H^2O.$$

Nous avons répété cette réaction. Le produit de l'action e l'acide bromhydrique, formé de cristaux rouges, a été issous dans l'acide acétique cristallisable et chaud; par refroidissement nous avons obtenu de beaux prismes qui, pulvérisés, séchés dans le vide à 100°, analysés, corres-

pondent mal à la formule de Rousseau,

$$C^{22}H^{13}O\,Br,$$

mais beaucoup mieux à la suivante :

$$C^{21}H^{13}O\,Br,$$

Analyses : matière, 0,311; CO^2, 0,7936; H^2O, 0,1035; matière, 0,412; bromure d'argent, 0^g,213.

Trouvé : C, 69,59; H, 3,69; Br, 21,99.

Théorie pour $C^{21}H^{13}OBr$: C, 69,80; H, 3,60; Br, 22,16.

Théorie pour $C^{22}H^{13}OBr$: C, 70,77; H, 3,[illegible]5; Br, 21,4.

Nous avons vu précédemment que le prétendu glycol n'est autre chose que le dynaphtopyranol; l'action de l'acide bromhydrique ne donne pas

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{array}$$

mais

$$CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O - Br,$$

et l'équation (34) doit être remplacée par (35)

$$(35)\quad CH\,OH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O + HBr = CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O - Br + H^2O.$$

Le produit de l'action de l'acide bromhydrique sur le prétendu glycol, c'est-à-dire sur le dinaphtopyranol, est le même que le produit de l'action : 1° de l'acide bromhydrique sur le dinaphtopyranol synthétique et 2° du brome sur le dinaphtopyrane.

Action de l'acide bromhydrique sur le dynaphtopyranol synthétique.

A de l'acide bromhydrique fumant, chauffé au bain-marie, on ajoute du dinaphtopyranol synthétique, obtenu comme il a été dit plus haut et fondant à 145°. On obtient

une solution rouge sang, qui, par refroidissement, se prend en une bouillie cristalline de magnifiques aiguilles rouges, identiques au produit de l'action de HBr sur le prétendu glycol.

En effet, ce dérivé cristallisé dans l'acide acétique se présente en beaux prismes rouges à reflets verts, il précipite par les sels de mercure et de platine; traité par l'alcool bouillant il se convertit en dynaphtopyrane fondant à 201°, dont le picrate rouge fond en tube étroit vers 173°.

Action du brome sur le dynaphtopyrane.

Dans un ballon muni d'un reflux, contenant une molécule de dinaphtopyrane en solution dans le bromoforme chaud, on introduit goutte à goutte une molécule de brome; il se forme une coloration et un précipité rouge avec dégagement d'acide bromhydrique. Le bromoforme est distillé dans le vide, le contenu rouge du ballon est repris par l'acide acétique bouillant; par refroidissement on obtient de beaux prismes rouge foncé, à reflets verts, de bromure de dinaphtopyryle, formé d'après

$$(36)\qquad CH^2\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + Br^2 = HBr + CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Br.$$

On peut également préparer ce corps de la façon suivante : on dissout le dinaphtopyrane dans un très grand volume d'acide acétique bouillant, on y ajoute la quantité théorique de brome, on distille la majeure partie du dissolvant. On filtre et l'on obtient par refroidissement le bromure.

Le bromure ainsi préparé est pulvérisé, séché dans le vide à 100° pour lui enlever de l'acide acétique de cristallisation.

Le dosage du brome a donné :

Matière : 0,395; AgBr, 0,205.

Trouvé : brome, 22,08; théorie, 22,16.

Ce corps se dissout dans les acides minéraux et organiques en donnant des solutions rouges.

La solution bromhydrique ou acétique précipite par les sels de mercure, de platine, d'or, l'acide picrique.

L'action de l'alcool bouillant transforme ce bromure en dinaphtopyrane, cristallisant du benzène en aiguilles groupées, fondant à 201°, donnant un picrate rouge fusible en tube étroit vers 173°.

Rousseau a constaté que l'éther bromhydrique possède la faculté de cristalliser avec de l'eau et de l'acide bromhydrique, mais la formule qu'il donne,

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6-C-Br \end{array} + HBr + 3H^2O,$$

semble devoir être remplacée par la suivante en s'appuyant sur les analyses données par ce chimiste,

$$CH\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O-Br + HBr + 3H^2O.$$

Le corps séché dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse, a donné à l'analyse les nombres suivants trouvés par Rousseau :

C, 51,31; H, 4,07; Br, 32,08.

Théorie pour

$$CH\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O-Br + HBr + 3H^2O.$$

C, 50,80; H, 4,03; Br, 32,2.

Par dissolution dans l'acide acétique chaud, l'eau et l'acide bromhydrique de cristallisation sont remplacés par une molécule d'acide acétique, ainsi que l'a constaté le même auteur; mais la nouvelle combinaison, au lieu de répondre à la formule

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \mid \qquad\quad \parallel \\ C^{10}H^6-C-Br \end{array} + C^2H^4O^2,$$

possède la suivante :

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle O - Br + C^2H^4O^2,$$

basée sur ses analyses, qui ont donné les nombres suivants :

C, 65,66; H, 4,17; Br, 19,09 et 18,99.

La théorie pour

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle O - Br + C^2H^4O^2$$

exige : C, 65,55; H, 4,04; Br, 19,00.

Chlorure de dinaphtopyryle

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ O \end{matrix}\right\rangle C^{10}H^6, \quad O - Cl$$

et éther monochlorhydrique du binaphtylène-glycol.

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Cl \end{matrix}.$$

En chauffant le glycol avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés, Rousseau avait cru obtenir l'éther monochlorhydrique formé d'après

$$(37) \qquad \begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{matrix} + HCl = H^2O + \begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Cl \end{matrix}.$$

Comme dans le cas précédent, l'action de l'acide chlorhydrique doit être formulée non d'après (37) mais suivant (38),

$$(38) \quad CH\,OH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O + HCl = H^2O + CH\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle O - Cl.$$

Il n'est pas nécessaire de chauffer en tubes scellés pour obtenir le chlorure. Il suffit de traiter le pyranol provenant du chloroforme sur le naphtol-β, par de l'acide chlor-

hydrique moyennement concentré, à sa température d'ébullition. On obtient alors une solution rouge qui par filtration et refroidissement abandonne de belles aiguilles dorées de chlorure de dinaphtopyryle. Le corps ainsi préparé est identique à celui qu'on obtient soit par l'action d'HCl sur le dinaphtopyranol synthétique, soit par celle du chlore en quantité théorique sur le dinaphtopyrane.

Action du chlore sur le dinaphtopyrane.

Pour reproduire synthétiquement le chlorure de dinaphtopyryle obtenu par l'action d'HCl sur le pyranol préparé à partir du chloroforme, nous avons dissous dans l'acide acétique bouillant $\frac{1}{10}$ de molécule de dinaphtopyrane; la solution étant placée dans un ballon, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, nous avons versé goutte à goutte $\frac{1}{10}$ de molécule de chlore en solution acétique. Lorsque tout le chlore a été versé et qu'il ne s'est plus dégagé d'acide chlorhydrique, la solution rouge formée a été concentrée par distillation et filtrée pour la séparer d'une petite quantité de dérivé trichloré; par refroidissement on a obtenu de belles aiguilles rouge doré, engendrées d'après

$$(39) \qquad CH^2 \begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O + Cl^2 = HCl + CH \begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O - Cl.$$

L'analyse du corps séché dans le vide au bain-marie montre qu'il répond à la formule

$$C^{21}H^{13}OCl.$$

Trouvé : Cl, 11,09.
Théorie : Cl, 11,21.

Comme pour le dérivé bromé, Rousseau a constaté que le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur son prétendu glycol, retient de l'eau et de l'acide de cristallisation, mais au lieu d'avoir la formule suivante, attribuée

par ce chimiste,

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C - OH \\ | \qquad\quad \| \qquad\quad \\ C^{10}H^{6} - C - Cl \end{matrix} + HCl + 3H^{2}O,$$

il doit être représenté par

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\right\rangle O - Cl + HCl + nH^{2}O,$$

et en se basant sur les nombres de ses analyses qui sont les suivants, on fera $n = 3$ dans cette formule.

C, 62,55; H, 4,78; Cl, 17,15 et 17,34.

Théorie pour

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\right\rangle O.Cl + HCl + 3H^{2}O:$$

C, 61,91; H, 4,91; Cl, 17,44.

Propriétés des sels de dinaphtopyryle (chlorure et bromure) de former des combinaisons doubles avec les réactifs des bases.

Le chlorure de dinaphtopyryle et le bromure en solution dans les acides chlorhydrique, bromhydrique ou dans l'acide acétique fournissent des précipités peu solubles avec la plupart des réactifs des bases :

Le chlorure de platine et le bromure;

Le chlorure d'or;

Les chlorure et bromure de mercure;

L'iodure de mercure et de potassium;

L'acide picrique.

Nous avons préparé et analysé le chlorure double de platine et de dinaphtopyryle.

A une solution chlorhydrique de chlorure de dinaphtopyryle chaude nous avons ajouté une solution de chlorure de platine en évitant de mélanger les deux solutions.

Il s'est formé progressivement de belles tablettes dorées. La liqueur a été portée à l'ébullition puis filtrée encore

chaude. Le chloroplatinate a été lavé avec de l'eau acidulée d'HCl puis séché. Nous avons également obtenu ce sel double de platine en ajoutant une solution de $PtCl^4$ à une solution acétique de chlorure.

Le dosage du platine et du chlore attribue à ce chloroplatinate la formule

$$PtCl^4 + 2Cl\,O\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle CH.$$

Matière........	$0^g,381$	Platine........	0,0761
Matière........	$0^g,248$	AgCl..........	0,2157

	Trouvé.	Théorie.
Pt	19,97	20,10
Cl...............	21,51	21,95

On voit que la formule de ce chloroplatinate de l'oxygène pyrylique est entièrement comparable à celle des chloroplatinates d'azote

$$PtCl^4 + 2Cl - Az\equiv$$

Pour 1^{mol} de platine et 6^{at} de chlore, on a dans le premier cas 2^{at} d'oxygène, et dans le second 2^{at} d'azote.

L'oxygène et l'azote jouent le même rôle dans ces deux chloroplatinates.

Le chloroplatinate de dinaphtopyryle, comparé au chloroplatinate de potassium

$$PtCl^4 + 2Cl - O\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle CH,$$

$$PtCl^4 + 2Cl - K$$

montre également que

$$-O\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle CH$$

joue le même rôle que 1^{at} de métal alcalin et se comporte comme un radical que nous dénommons *pyryle.*

Ce radical *pyryle* dérive du *pyrane* par perte de 1^{at} d'hydrogène.

Il peut d'ailleurs se souder à lui-même pour donner le dipyryle que nous étudierons plus loin.

Propriétés oxydantes des sels de pyryle.

Action de l'alcool sur les sels de pyryle. — Rousseau croyait que l'action de l'alcool bouillant sur les éthers halogénés de son glycol provoque simplement un départ d'hydracide et forme l'anhydride du glycol d'après :

$$(40)\quad \left\{\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6-C-Cl \end{array}\right. = ClH + \begin{array}{l} C^{10}H^6-C \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6-C \end{array}\!\!\Big\rangle O.$$

Nous venons de montrer que les éthers du prétendu glycol sont, en réalité, les chlorures et bromures de dinaphtopyryle; nous avons également établi que l'anhydride du glycol n'est autre chose que le dinaphtopyrane; il en résulte que l'action de l'alcool sur le chlorure ou le bromure de dinaphtopyryle conduit au dinaphtopyrane.

Mais, pour passer de

$$CH\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O.Cl \quad \text{à} \quad \rightarrow CH^2\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O,$$

il faut forcément de l'hydrogène

$$(41)\quad CH\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O.Cl + H^2 = HCl + CH^2\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O.$$

Cet hydrogène, nécessaire pour la transformation d'un dérivé halogéné en carbure correspondant, est donné par l'alcool qui passe à l'état d'aldéhyde

$$(42)\qquad C^2H^6O = C^2H^4O + H^2,$$

et l'action de l'alcool sur le chlorure de dinaphtopyryle doit s'exprimer par (43), somme des deux équations précédentes :

$$(43)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O-Cl + C^2H^6O \\ \quad = HCl + C^2H^4O + CH^2\Big\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\Big\rangle O. \end{array}\right.$$

L'expérience vérifie en effet cette théorie de la transformation des sels de pyryle en pyrane.

Voici comment nous établissons la nature des corps formés :

On adapte à un ballon un réfrigérant ascendant, dont l'eau est maintenue pendant toute l'expérience au voisinage de 20°; l'extrémité du reflux est reliée à un tube deux fois coudé à angle droit, conduisant les vapeurs non condensées dans un récipient, refroidi par un mélange de glace et de sel. Dans le ballon contenant de l'alcool chauffé au bain-marie, on ajoute du monochloro- ou bromodinaphtopyrane en poudre fine, l'alcool se colore en rouge, tandis que la substance introduite se transforme en une matière blanche. Après 1 heure d'ébullition, la réaction est terminée, elle est plus rapide pour le dérivé chloré que pour le dérivé bromé. Dans le vase refroidi s'est condensée une certaine quantité d'aldéhyde éthylique, caractérisée par son odeur, sa volatilité et son action sur le réactif de Schiff; l'alcool dégage franchement l'odeur d'acétal, précipite abondamment par l'azotate d'argent, tandis que la matière blanche produite dans la réaction, cristallisée dans le benzène, se présente en aiguilles incolores, groupées, fondant à 201°, dont le picrate rouge fond en tube étroit vers 173°. Ces caractères sont, comme on l'a déjà vu, ceux du dinaphtopyrane et de son picrate.

Cette curieuse action de l'alcool sur un dérivé bromé, sans azote, est nouvelle; à notre connaissance, la littérature chimique n'offrait pas encore d'exemple d'une telle réaction oxydante, produite sur l'alcool, par un corps organique halogéné sans azote.

M. Haller (expériences inédites) possède un bromo-cyano-camphre qui oxyde l'alcool en aldéhyde.

Mais il existe une classe de corps azotés (les sels de diazoïque) qui exercent sur l'alcool une action entière-

ment comparable (abstraction faite de l'azote) à celle de nos sels de pyryle.

Comme les sels de pyryle, les sels de diazoïque oxydent l'alcool en aldéhyde, dégagent de l'acide et se transforment en carbures correspondants

$$C^6H^5-Az=Az-Cl+C^2H^6O$$
$$=HCl+C^2H^4O+C^6H^5.H+Az^2,$$

$$CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O-Cl+C^2H^6O$$
$$=HCl+C^2H^4O+CH^2\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O.$$

Cette analogie des sels de pyryle et de diazoïque qui se poursuit fidèlement dans bien d'autres réactions (ainsi que nous le démontrerons dans un prochain Mémoire) nous conduit à les faire dériver d'une même origine, l'eau oxygénée.

De même que l'on peut regarder l'acide hypochloreux comme un éther chlorhydrique de l'eau oxygénée

(44) $$Cl-H+HO.OH=H^2O+Cl.OH,$$

on peut également considérer les hydrates de diazoïque

$$C^6H^5-Az=Az-OH \quad \text{ou} \quad C^6H^5-\underset{\underset{Az}{|||}}{Az}-OH$$

comme dérivant du peroxyde d'hydrogène et d'un acide hypothétique instable

$$C^6H^5-Az=Az-H \quad \text{ou} \quad C^6H^5-\underset{\underset{Az}{|||}}{Az}-H,$$

que l'on pourrait appeler *acide diazohydrique*

(45)
$$C^6H^5-Az=Az-\boxed{H+OH}\,OH$$
$$=H^2O+C^6H^5-Az=Az-OH$$
ou
$$C^6H^5-\underset{\underset{Az}{|||}}{Az}-H+HOOH=H^2O+C^6H^5-\underset{\underset{Az}{|||}}{Az}-OH.$$

Les hydrates de diazoïque seraient des diazohydra
de peroxyde d'hydrogène. L'hydrate de pyryle

$$CH\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\rangle O - OH$$

ou pyranol en solution acétique dériverait de l'eau o
génée par élimination d'eau entre 1[at] d'hydrogène nég
du dinaphtopyrane et un hydroxyle de H^2O^2 d'après

$$(46)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\rangle O - H + HOOH \\ = H^2O + CH\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\rangle O - OH. \end{array}\right.$$

Quant aux sels de diazoïque et de pyryle, on peut
considérer comme dérivant aussi du peroxyde d'hyd
gène, dont les deux hydroxydes ont disparu de la mani
suivante :

$$(47)\quad \left\{\begin{array}{l} C^6H^5 - Az = Az - \boxed{H + HO}\ \boxed{OH + H}\ Cl \\ \qquad = 2H^2O + C^6H^5 - Az = Az - Cl \\ \text{ou} \\ C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - \boxed{H + OH}\ \boxed{OH + H}\ Cl \\ \qquad = 2H^2O + C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl. \end{array}\right.$$

$$(48)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\rangle O - \boxed{H + OH}\ \boxed{OH + H}\ Cl \\ = 2H^2O + CH\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^5}\rangle O - Cl. \end{array}\right.$$

Cette conception qui, il est vrai, est purement hy
thétique, possède néanmoins l'avantage de rapprocher de
classes de corps ayant des natures différentes, mais
propriétés identiques.

Les propriétés oxydantes des sels de pyryle se ma
festent encore sur une foule de réactifs : sur la poudre

zinc, l'acide iodhydrique, les iodures alcalins, les iodures alcooliques.

Action de la poudre de zinc. — Lorsqu'on ajoute quelques centigrammes de poudre de zinc à une solution acétique chaude d'un sel de pyryle, il y a rapidement décoloration de la solution rouge et formation d'un nouveau corps, le *bis-dinaphtopyryle,* que nous étudierons plus loin, et qui est engendré d'après l'égalité

$$(49)\quad 2\,CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O-Br+Zn=ZnBr^{2}+\left[CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O\right]^{2}.$$

L'acide iodhydrique, l'iodure de potassium, les iodures alcooliques sont décomposés par une solution acétique de sel de dinaphtopyryle, avec mise en liberté d'iode qui se porte sur la molécule pyranique, pour donner un iodure organique très riche en iode. L'étude de ces réactions assez complexes n'a pu encore être terminée.

Constitution des sels de pyryle.

Pour représenter la constitution des chlorures et bromures de dinaphtopyryle, MM. Haller et Fosse ont adopté la formule suivante :

CH

O

X

où l'atome d'halogène est uni à l'oxygène devenu tétravalent.

Cette formule repose sur les nombreuses propriétés

oxydantes des sels de pyryle, dont les plus caractéristiques sont l'oxydation de l'alcool en aldéhyde, la mise en liberté de l'iode des iodures alcalins et alcooliques.

Les sels de pyryle que nous avons décrits sont de véritables hypochlorites et bromites dont le pouvoir oxydant est aussi intense que celui des hypochlorites et bromites minéraux.

De cette formule de constitution découle un nouveau cas de tétravalence de l'oxygène.

Beaucoup de savants ([1]) ont fourni des exemples de tétravalence de l'oxygène, tétravalence qui résultait seulement de la basicité de cet élément.

Nous établissons la tétravalence de l'oxygène dans nos dérivés du pyrane, par leur pouvoir oxydant. Les sels de pyryle sont les premiers sels de l'oxygène tétravalent ayant des propriétés oxydantes.

On connaît un nombre considérable de cas où l'oxygène manifeste des propriétés basiques, c'est-à-dire où des substances oxygénées, dépourvues d'azote, se combinent à des acides ou à des éléments négatifs. Ces corps, dans lesquels l'oxygène est doué de propriétés basiques, ont reçu le nom de *bases oxygénées*.

Il faut citer parmi les bases oxygénées :

L'éther bromé de Schützenberger

$$[(C^2H^5)^2O.Br^3]^2,$$

où le brome est fixé à l'oxygène;

Le chlorhydrate d'oxyde de méthyle de Charles Friedel

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH^3 - O - CH^3, \\ | \\ Cl \end{array}$$

([1]) Friedel, A. Baeyer, E. Fischer, Schutzenberger, Collie, Tickle, Walden, A. Werner, Bülow, Grignard, E. Blaise, etc.

qui est le type le plus simple et le plus caractéristique des bases oxygénées et auquel on peut ramener presque tous les autres. C'est le premier exemple connu de tétravalence de l'oxygène.

Certains auteurs ont énoncé l'hypothèse que l'oxygène était tétravalent :

Dans le peroxyde d'hydrogène

$$\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\!\!>O = O;$$

Dans les peroxydes métalliques, comme le peroxyde de baryum

$$Ba = O = O;$$

Dans l'ozone

$$O = O = O;$$

Dans l'oxyde de carbone

$$C \equiv O.$$

Friedel, Tilden, Würtz ont considéré l'oxygène de l'eau de cristallisation des sels comme doué de propriétés basiques et tétravalent. Dans les sels hydratés, c'est le métal qui attire l'eau de cristallisation, c'est lui et l'oxygène de l'eau qui prendraient un supplément d'atomicité.

En se basant sur ces hypothèses, le sulfate de cuivre hydraté $SO^4Cu + 5H^2O$ serait représenté de la façon suivante :

$$SO^2\!<\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!>\!Cu\!<\!\begin{matrix} O = H^2 \\ | \\ O = H^2 \\ | \\ O = H^2 \\ | \\ O = H^2 \\ | \\ O = H^2 \end{matrix}$$

MM. Collie et Tickle ont découvert les propriétés basiques de la diméthylpyrone, qui fournit des sels bien cristallisés, des chlorhydrates, bromhydrates, sulfates, oxalates, etc.

Ils représentent par la formule suivante le chlorhydrate de diméthylpyrone

CO

CH^3 — — CH^3

O

H Cl

Les deux savants assimilent l'oxygène à l'azote. De même que l'azote trivalent dans l'ammoniac et les amines devient quintivalent en se salifiant pour donner des sels d'ammonium, de même l'oxygène, bivalent dans la pyrone, devient quadrivalent dans le chlorhydrate. Par analogie avec les sels d'ammonium, les sels de l'oxygène tétravalent seront des sels d'*oxonium*. C'est la théorie de l'oxonium de MM. Collie et Tickle.

M. Kehrmann représente par la formule suivante les bromures de phénazoxonium

Az

O Br

qu'il obtient en oxydant les phénoxazines en présence du brome. Comme on le voit d'après cette formule, c'est la basicité de l'oxygène qui l'emporte sur celle de l'azote dans 1^{mol} à la fois azotée et oxygénée comme les sels azoxonium de M. Kehrmann.

M. A. Werner a reconnu au diphénopyrane certaines des propriétés basiques que nous avions déjà fait connaître pour le dinaphtopyrane. Il représente les sels de xanthoxonium par une formule analogue à celle de Kehr-

mann pour les sels d'oxonium

CH

O—Br

M. Bülow et ses élèves ont préparé des pyranols par synthèse. Ces pyranols se combinent aux acides sans élimination d'eau. Ce savant leur attribue la formule suivante :

CH OH

HO

O

H Cl

Enfin, MM. Bæyer et Villiger ont montré que toutes les fonctions chimiques oxygénées possèdent des représentants à fonctions basiques. C'est ainsi que des éthers oxydes, des éthers sels, des alcools, des acides, des aldéhydes, des cétones, ont pu fournir des sels avec des acides complexes comme les acides ferro- et ferricyanhydriques, cobaltocyanhydrique, phosphotungstique, chloroplatinique, etc.

Les bases oxygénées connues jusqu'ici peuvent se diviser en trois groupes :

1° *Bases oxygénées formant des sels par addition de l'acide et de la base sans élimination d'eau,* comme le chlorhydrate d'oxyde de méthyle

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH^3 - O - CH^3 \\ | \\ Cl \end{array}$$

le chlorhydrate de diméthylpyrone

$$\begin{array}{c} CO \\ CH^3 \quad \bigcirc \quad CH^3 \\ O \\ H \diagup \; \diagdown Cl \end{array}$$

2° *Bases oxygénées formant des sels par élimination d'eau entre l'acide et la base.* — C'est le groupe des sels de pyryle découverts par nous

$$C^{10}H^6\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^6 \underset{\diagdown OH}{} + HCl = H^2O + C^{10}H^6\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^6. \underset{\diagdown Cl}{}$$

3° *Bases oxygénées de Baeyer formant des sels avec des acides azotés complexes (acides ferro-ferricyanhydriques, cobaltocyanhydrique).*

Les bases oxygénées du second groupe diffèrent des autres par les propriétés de leurs sels :

1° Qui se forment avec élimination d'eau ;

2° Tandis que les sels des bases de groupes 1° et 3° sont décomposés instantanément et complètement par l'eau, les sels cristallisés du deuxième groupe offrent une résistance plus grande vis-à-vis de l'eau. C'est ainsi que le bromure de dinaphtopyryle cristallisé n'est pas instantanément et complètement décomposé par l'eau froide.

Quelques cristaux de bromure de dinaphtopyryle agités 3 à 4 minutes avec de l'eau froide ne se décomposent que partiellement ; l'eau filtrée et traitée par AzO^3Ag donne une faible couche de bromure d'argent, tandis que la couleur rouge des cristaux ne s'est que très faiblement et superficiellement affaiblie.

3° Les sels de pyryle appartenant au deuxième groupe

es bases oxygénées sont oxydants, contrairement aux ls des deux autres groupes.

VI.

TRIBROMO ET TRIIODODINAPHTOPYRYLE

CH

O

X^3

TRIBROMODINAPHTOPYRYLE

$$C^{10}H^6 \langle \begin{matrix} CH \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C^{10}H^6 \quad O\diagdown Br^3$$

ET ÉTHER BROMHYDRIQUE BIBROMÉ DU BINAPHTYLÈNE-GLYCOL

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C \langle {OH \atop Br} \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C \langle {Br \atop Br} \end{matrix}$$

En ajoutant du brome à la solution bromhydrique de éther bromhydrique du prétendu glycol, Rousseau a nnoncé avoir obtenu un éther bromhydrique bibromé ormé d'après

$$50) \quad \begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{matrix} + Br^2 = \begin{matrix} C^{10}H^6 - C \langle {Br \atop OH} \\ | \qquad\quad | \\ C^{10}H^6 - C \langle {Br \atop Br} \end{matrix}.$$

L'analyse lui a donné : C, 50,00; H, 2,64; Br, 45,64.

Ce corps est identique à celui que nous avons obtenu

en ajoutant 2 Br à une molécule de bromure de dinaphtopyryle en solution acétique.

Le brome agit par simple addition sans dégager d'hydracide d'après

$$(51)\qquad C^{10}H^6\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\\ \quad\diagdown Br\end{matrix}\rangle C^{10}H^6 + Br^2 = C^{10}H^6\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\\ \quad\diagdown Br^3\end{matrix}\rangle C^{10}H^6.$$

Nous obtenons également ce composé, en ajoutant deux molécules de brome à une molécule de dinaphtopyrane, en solution dans le chloroforme bouillant. Il se forme d'abord avec dégagement HBr le bromure de dinaphtopyryle, puis ce dernier se transforme en présence de l'excès d'halogène en tribromure. L'équation qui représente en une seule ces deux transformations est

$$C^{10}H^6\langle\begin{matrix}CH^2\\ O\end{matrix}\rangle C^{10}H^6 + 4\,Br = H\,Br + C^{10}H^6\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ O\\ \quad\diagdown Br^3\end{matrix}\rangle C^{10}H^6.$$

Le corps obtenu lavé, séché dans le vide au-dessus de potasse et d'acide sulfurique, a donné les résultats suivants à l'analyse :

I. Matière : 0,201 ; CO^2, 0,351 ; H^2O, 0,0516.

II. Matière : 0,1876 ; CO^2, 0,3323 ; H^2O, 0,042.

III. Matière : 0,2364 ; Ag Br, 0,2555.

Trouvé : C, 47,62, 48,30 ; H, 2,85, 2,48 ; Br, 45,99.

Théorie : C, 48,36 ; H, 2,49 ; Br, 46,06.

Action de l'alcool. — Rousseau pensait que ce réactif transforme le tribromure en anhydride, mais sans expliquer sous quelle forme avait lieu le départ de brome

$$\begin{matrix}C^{10}H^6 - C\langle\begin{matrix}OH\\ Br\end{matrix}\\ |\qquad\quad |\\ C^{10}H^6 - C\langle\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C^{10}H^6 - C\\ |\qquad\quad \|\\ C^{10}H^6 - C\end{matrix}\rangle O.$$

L'action de l'alcool sur le tribromure de dinaphtopy-

ryle est la même que sur le bromure, mais elle est plus lente. Il se forme de l'acide bromhydrique, de l'éthanal et le dinaphtopyrane d'après

$$(52)\quad \left\{ \begin{array}{l} CH\begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O.Br^3 + 2C^2H^6O \\ = 2C^2H^4O + 3HBr + CH^2\begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O. \end{array} \right.$$

Le produit de la réaction, cristallisé dans le benzène, se présente en aiguilles groupées fondant à 201° et son picrate fond en tube étroit vers 173°.

L'action de l'alcool bouillant sur ce tribromure montre que les trois atomes d'halogène ne sont pas fixés sur les noyaux aromatiques, mais ne peuvent se trouver que sur l'oxygène ou peut-être sur l'oxygène et sur le carbone du noyau pyranique (?)

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \mid \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C^{10}H^6 \text{ (O} \diagdown Br^3\text{)} \quad \text{ou} \quad C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CHBr \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C^{10}H^6. \text{ (O} \diagdown Br^2\text{)}$$

La première formule, la plus probable, peut s'écrire de deux façons, soit

$$(I)\quad C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \mid \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C^{10}H^6, \quad \begin{matrix} O \\ \mid \\ Br - Br - Br \end{matrix}$$

soit

$$(II)\quad C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \mid \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C^{10}H^6. \quad \begin{matrix} & O & \\ Br \diagup & \mid & \diagdown Br \\ & Br & \end{matrix}$$

Dans le premier schéma, l'oxygène reste tétravalent, un atome de brome prend la trivalence. Dans le schéma (II), l'oxygène du noyau pyranique serait hexavalent. Cette dernière hypothèse n'est pas inadmissible.

Triiododinaphtopyryle

$$C^{10}H^{6}\Big\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ O \end{matrix}\Big\rangle C^{10}H^{6} \quad (O - I^{3})$$

et éther iodhydrique biiodé du glycol. — En chauffant le glycol avec de l'acide iodhydrique bouillant, Rousseau a obtenu un dérivé triiodé auquel il attribue la formule

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C\Big\langle\begin{matrix} OH \\ I \end{matrix} \\ C^{10}H^{6} - C\Big\langle\begin{matrix} I \\ I \end{matrix} \end{matrix}$$

L'analyse lui a donné : C, 39,38; H, 2,24; I, 55,88.

Il n'a pas remarqué que l'action de HI donnait deux substances, l'une qui est un produit de réduction, l'autre d'ioduration. Nous avons en effet déjà dit, à propos des réactions oxydantes du pyranol, que l'acide iodhydrique triiodait une molécule et en réduisait une autre en dinaphtopyrane d'après

$$(24)\ \left\{\begin{matrix} 2\,CHOH\Big\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\Big\rangle O + 3\,HI \\ = CH^{2}\Big\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\Big\rangle O + CH\Big\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\Big\rangle O\,I^{3} + 2\,H^{2}O. \end{matrix}\right.$$

Nous obtenons facilement ce triiodure en chauffant au reflux une solution benzénique de une molécule de dinaphtopyrane et deux molécules d'iode. La couleur de l'iode disparaît peu à peu et l'on obtient, parfaitement cristallisé en aiguilles rouges à reflets verts, le même dérivé triiodé que Rousseau, mais de formule

$$CH\Big\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\Big\rangle O\,I^{3},$$

engendré d'après l'équation

$$(53)\quad CH^{2}\Big\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\Big\rangle O + I^{4} = HI + CH\Big\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\Big\rangle O.I^{3}.$$

Dosage de l'iode :

Matière : 0,2339; AgI = 0,253.

Trouvé : I = 58,45. Théorie : I = 57,55.

Tandis que Rousseau affirme la stabilité de ce corps, qui, en présence de l'alcool, ne perdrait pas son iode, nous avons constaté qu'en le soumettant, très longtemps, à l'action d'un grand volume d'alcool bouillant, au reflux, il subit la même transformation que le dérivé tribromé, mais beaucoup plus lentement. En tube scellé, la réaction est plus rapide. Elle s'exprime comme précédemment par

$$(54)\quad \left\{ \begin{array}{l} CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle OI^3 + 2C^2H^6O \\ = 2C^2H^4O + 3HI + CH^2\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O. \end{array} \right.$$

VII.

PROPRIÉTÉS ACIDES DE L'OXYGÈNE DU NOYAU PYRANIQUE.

LA BIS-DINAPHTOPYRYL-AMINE

$$CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O - AzH - O\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle CH$$

ET LA BINAPHTYLÈNE-GLYCOL-AMINE

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - COH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - AzH^2. \end{array}$$

En traitant par l'ammoniac en solution alcoolique la bromhydrine du glycol, Rousseau pensait avoir préparé un corps

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - AzH^2, \end{array}$$

à la fois amine et alcool, d'un type analogue à la glycolamine de Wurtz et à la glycéramine, que M. Berthelot a obtenu en traitant par AzH^3 la bromhydrine de la glycérine.

A une solution alcoolique d'ammoniac, il ajouta l'éther bromhydrique pulvérisé, la réaction avait lieu froid, d'après

$$(55)\quad \left\{\begin{array}{l} \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;\;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{array} + 2AzH^3 \\ \qquad = AzH^4Br + \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;\;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - AzH^2 \end{array}. \end{array}\right.$$

Après une heure de contact, il ajoutait de l'eau, lava pour enlever AzH^4Br, séchait et faisait cristalliser da le benzène bouillant, qui abandonnait des cristaux inc lores et brillants, se décomposant, au-dessus de 200°, noircissant sans fondre. L'analyse lui a donné :

C, 86,18; H, 4,65; Az, 3,88. La théorie po $C^{22}H^{12}\langle{}^{OH}_{AzH^2}$ exige C, 85,43; H, 4,85; Az, 4,53.

Nous avons repris cette expérience avec le bromure dinaphtopyryle synthétique. Ce corps, finement pulv risé, est trituré avec de l'AzH^3 alcoolique ou aqueus puis légèrement chauffé au bain-marie; la couleur rou disparaît, il se fait une matière blanc jaunâtre; on add tionne d'eau, lave, sèche et, par cristallisation dans benzène ou le chloroforme chaud, on obtient des crista blancs, fondant avec décomposition vers 235°. Nous pe sions avoir obtenu l'amine primaire, formée d'après

$$(56)\quad \left\{\begin{array}{l} CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O - Br + 2AzH^3 \\ \qquad = AzH^4Br + AzH^2.CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O, \end{array}\right.$$

mais l'analyse montre que le produit obtenu contient po un atome d'Az deux molécules de dinaphtopyryle

$$\left(CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O\right)^2 AzH,$$

formé suivant l'équation :

$$(57)\quad \left\{\begin{array}{l} 2CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O.Br + 3AzH^3 \\ = 2AzH^4Br + AzH\left(CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O\right)^2. \end{array}\right.$$

Analyses :

Matière : 0,2513; CO^2, 0,801; H^2O, 0,108.

Matière : 0,367; $Az = 7^{cm^3}$: $t = 17°$; $p = 759$.

Trouvé : C, 86,93; H, 4,77; Az, 2,24.

Théorie : C, 87,34; H, 4,63; Az, 2,42.

La prétendue binaphtylène-glycol-amine n'est autre chose que la bis-dinaphtopyryle-amine.

La formule

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - AzH^2 \end{array}$$

doit être remplacée par

$$\left(CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O\right)^2 AzH.$$

Action des hydracides sur la bis-dinaphtopyryle-amine. Prétendus sels d'amines.

La bis-dinaphtopyryle-amine possède une propriété extrêmement curieuse. Traitée par les hydracides, même à basse température, elle ne donne pas des sels d'amine, mais se dissocie. Elle perd tout son azote à l'état de sel d'ammonium et se transforme en sel de pyryle, d'après la réaction

$$(58)\quad \left\{\begin{array}{l} \left(CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O\right)^2 AzH + 3HCl \\ = AzH^4Cl + 2CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O.Cl. \end{array}\right.$$

C'est la réaction inverse de la préparation de la bis-dinaphtopyryle-amine, ainsi que le montre la comparaison

des deux équations

$$(59) \quad \begin{cases} 2\,CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.Cl + AzH^3 \\ = 2\,HCl + \left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O\right)^2 AzH, \end{cases}$$

$$(60) \quad \begin{cases} \left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O\right)^2 AzH + 2\,HCl \\ = AzH^3 + 2\,CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Cl. \end{cases}$$

Si l'on traite une certaine quantité d'amine par HCl dilué et chaud, on obtient une solution de chlorure d'ammonium et de chlorure de dinaphtopyryle qui cristallise par refroidissement en longues aiguilles rouge doré.

Le sel de pyryle essoré et recristallisé dans HCl, séché dans le vide, ne contient pas trace d'azote. Le dosage et la recherche de cet élément ont donné un résultat négatif. Le sel de pyryle, traité par l'alcool bouillant, donne de l'aldéhyde éthylique, de l'acide chlorhydrique et le dinaphtopyrane d'après l'équation

$$(61) \quad \begin{cases} CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.Cl + C^2H^6O \\ = C^2H^4O + HCl + CH^2\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O. \end{cases}$$

Le corps blanc insoluble, formé dans cette réaction, recristallisé dans le benzène, donne des aiguilles incolores fondant à 201° et dont le picrate rouge est fusible en tube étroit vers 173°.

La solution chlorhydrique séparée du sel de dinaphtopyryle, traitée par la potasse, donne un dégagement très net d'ammoniac.

Constitution de la bis-dinaphtopyryl-amine. — La décomposition de ce corps par les acides, même à froid, fait supposer que sa formule n'est pas celle d'une amine

ordinaire où le carbone pyrylique est fixé à l'azote d'après

$$\begin{matrix} O\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle CH \searrow \\ \qquad\qquad\qquad AzH. \\ O\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle CH \nearrow \end{matrix}$$

Il paraît plus rationnel d'admettre que l'azote est uni à l'oxygène pour former une sorte de dihydrate d'amine d'un type nouveau :

$$AzH\begin{matrix} \nearrow O\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ \hline C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle CH \\ \searrow O\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ \hline C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle CH \end{matrix}.$$

Dans l'intention de combiner la prétendue glycolamine à l'acide bromhydrique, Rousseau la traitait à l'ébullition avec une grande quantité d'acide bromhydrique étendu ; filtrant la liqueur bouillante, il obtenait par refroidissement de magnifiques aiguilles dorées, à reflets verts, auxquelles, d'après le dosage seulement du brome, il assignait la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6} - C - AzH^{2}.HBr + HBr; \end{matrix}$$

il a trouvé : $Br = 34,46$.

Théorie pour cette formule : 34,39.

Il a négligé le dosage des autres éléments et surtout la recherche de l'azote, ce qui l'a conduit à décrire comme bromhydrate d'amine un corps dépourvu d'azote.

L'amine, dont la formule n'est pas

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C - OH \\ | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6} - C - AzH^{2}, \end{matrix}$$

mais

$$AzH\left[CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle O\right]^{2},$$

traitée par l'acide bromhydrique chaud, se dissout en produisant une liqueur rouge sang et se décompose en bromure d'ammonium et bromure de dinaphtopyryle qui cristallise par refroidissement en aiguilles rouges, à reflets métalliques, possédant la forme cristalline, la couleur, la composition et la réaction sur l'alcool du bromure de dinaphtopyryle synthétique.

L'action de l'acide bromhydrique est représentée par l'équation

$$(62)\quad \left\{\begin{array}{l}\left[O\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{array}\right\rangle CH\right]^2 AzH + 3HBr \\ = AzH^4Br + 2CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O-Br,\end{array}\right.$$

qui doit remplacer

$$(63)\quad \begin{array}{l}C^{10}H^6-C-OH\\ \quad | \qquad\ \ \|\\ C^{10}H^6-C-AzH^2\end{array} + HBr = \begin{array}{l}C^{10}H^6-C-OH\\ \quad | \qquad\ \ \|\\ C^{10}H^6-C-AzH^2.HBr.\end{array}$$

En effet, la recherche de l'azote sur les aiguilles séparées par refroidissement et recristallisées donne un résultat négatif.

La solution bromhydrique, diluée et séparée par filtration du bromure de pyryle, traitée par une lessive alcaline, dégage nettement de l'ammoniac.

La nature du sel de pyryle a été établie par sa transformation intégrale en dinaphtopyrane au moyen de l'alcool bouillant.

Le prétendu bromhydrate d'amine

$$\begin{array}{l}C^{10}H^6-C-OH\\ \quad | \qquad\ \ \|\\ C^{10}H^6-C-AzH^2.HBr\end{array}$$

n'est en réalité que le bromure de dinaphtopyryle

$$CH\left\langle\begin{array}{c}C^{10}H^6\\ \hline C^{10}H^6\end{array}\right\rangle O.Br.$$

Action de l'acide chlorhydrique. — De même par l'action de l'acide chlorhydrique sur son amine, Rousseau a cru obtenir le chlorhydrate de l'amine, mais le chlore qu'il a seulement dosé lui donne des nombres compris entre les deux formules

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6-C-AzH^2.HCl \end{array} + HCl \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6-C-AzH^2.HCl. \end{array}$$

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'amine, qui est la bis-dinaphtopyryle amine, ne donne pas un chlorhydrate d'amine, mais du chlorure d'ammonium et le chlorure de dinaphtopyryle.

En effet, les aiguilles, rouge doré, formées par refroidissement de la solution chlorhydrique et recristallisées dans l'acide acétique, ne contiennent pas d'azote et fournissent avec l'alcool la même réaction que le chlorure de dinaphtopyryle synthétique.

La solution mère chlorhydrique, refroidie, séparée par filtration du chlorure de dinaphtopyryle, traitée par une lessive alcaline, dégage de l'ammoniac.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'amine de Rousseau, c'est-à-dire sur la bis-dinaphtopyryle amine, est représentée par

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[O\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle CH \right]^2 AzH + 3HCl \\ \quad = AzH^4Cl + 2Cl.O\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle CH. \end{array} \right.$$

Le prétendu chlorhydrate de l'amine

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6-C-AzH^2.HCl \end{array}$$

n'est autre chose que le chlorure de dinaphtopyryle

$$CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O.Cl.$$

Action de l'alcool sur les prétendus sels d'amine. — En traitant par l'alcool bouillant ses prétendus sels d'amine, Rousseau annonce qu'il se forme l'anhydride de son glycol $C^{22}H^{12}O$, ce qui ne peut forcément avoir lieu que par séparation de bromure d'ammonium, d'après l'équation suivante, en admettant pour un instant les formules inexactes de ses corps :

$$(64)\quad \begin{array}{l} C^{10}H^{6}-C-OH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ C^{10}H^{6}-C-AzH^{2}.HBr \end{array} = AzH^{4}Br + \begin{array}{l} C^{10}H^{6}-C \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ C^{10}H^{6}-C \end{array}\!\!\Big\rangle O.$$

Or il constate qu'il ne se forme point de bromure d'ammonium, qu'il ne se dégage pas d'azote et que l'alcool possède une forte réaction acide; il se voit, dès lors, dans l'obligation d'admettre, il est vrai sous les plus expresses réserves, qu'il y a eu *production de quelque composé azoté mal défini, peut-être un produit de la série du cyanogène.*

En réalité, le bromure de dinaphtopyryle régénéré par l'action de l'acide bromhydrique d'après l'équation (62), a donné, suivant la curieuse réaction que nous avons fait connaître :

Du dinaphtopyrane (prétendu anhydride du glycol), de l'acide bromhydrique (explication de la réaction acide);

De l'aldéhyde éthylique (passé inaperçu) et ni ammoniac, ni azote (comme l'a reconnu Rousseau) :

$$CH\Big\langle\begin{array}{c}C^{10}H^{6}\\ \hline C^{10}H^{6}\end{array}\Big\rangle O.Br + C^{2}H^{6}O$$
$$= HBr + C^{2}H^{4}O + CH^{2}\Big\langle\begin{array}{c}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{array}\Big\rangle O.$$

Action du chlorure de platine sur le prétendu chlorhydrate d'amine. Chloroplatinate de prétendue amine. — En ajoutant une solution de chlorure de platine à la solution chlorhydrique de son amine, Rousseau

a cru obtenir un chloroplatinate d'amine

$$PtCl^4 + 2HCl.AzH^2.\underset{\displaystyle OH.C - C^{10}H^6;}{\overset{}{C} - C^{10}H^6}$$

il n'a dosé que le platine et a trouvé :

Pt, 19,62 et 19,72.

Théorie pour cette formule, Pt = 19,22.

D'après ce qui a été dit, la solution chlorhydrique de l'amine n'est autre chose qu'une solution de chlorure d'ammonium et de chlorure de dinaphtopyryle formés d'après

$$\left[CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O\right]^2 AzH + 3HCl$$
$$= AzH^4Cl + 2Cl - O\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}CH.$$

Ces deux chlorures en présence du chlorure de platine donnent un mélange de chloroplatinate d'ammonium et de chlorure double de platine et de dinaphtopyryle

$$PtCl^4 + 2Cl.O\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}CH,$$

identique au chlorure double de platine déjà décrit par nous et obtenu par l'action de $PtCl^4$ sur la solution chlorhydrique du chlorure de dinaphtopyryle synthétique.

Le produit de l'action de $PtCl^4$ sur la solution chlorhydrique de l'amine, lavé à l'eau bouillante, séché et analysé, ne contient pas trace d'azote, ainsi que l'établissent la recherche de ce métalloïde et le dosage de tous les éléments.

Analyses.

I. Matière : 0,2787; CO^2, 0,5307; H^2O, 0,0703.

II. Matière : 0,4512; chlorure d'argent, 0^g,3999.

III. Matière : 0,8338; platine, 0^g,164.

Trouvé : C, 51,93; H, 2,80; Cl, 21,92; Pt, 19,66.

Théorie pour $PtCl^4 + 2\,ClO\!\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle\!CH$: C, 51,95; H, 2,68; Cl, 21,95; Pt, 20,02.

VIII.

LE BIS-DINAPHTOPYRYLE

$$O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O$$

ET LE PRÉTENDU BINAPHTYLÈNE-MONOALCOOL

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;\; | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - H. \end{array}$$

Soudure du radical dinaphtopyryle et rupture moléculaire par le brome du bis-dinaphtopyryle. — En soumettant à l'ébullition une solution acétique de l'éther bromhydrique de son glycol, en présence de poudre de zinc, Rousseau a cru qu'il y avait remplacement d'un atome de brome par un atome d'hydrogène et formation du binaphtylène-monoalcool, d'après

$$(65)\quad \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - Br \\ \;\; | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array} + H^2 = \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - H \\ \;\; | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array} + HBr.$$

En réalité le bromure de dinaphtopyryle en solution acétique, traité à l'ébullition par la poudre de zinc jusqu'à décoloration complète, perd son brome et soude sa molécule pour donner le bis-dinaphtopyryle d'après

$$(49)\quad \left\{\begin{array}{l} 2\,CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O - Br + Zn \\ \quad = ZnBr^2 + O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O. \end{array}\right.$$

Le produit de la réaction est traité par l'eau bouillante, lavé, séché, dissous dans le benzène bouillant, d'où il

cristallise par évaporation lente en gros prismes incolores.

Ce corps fond vers 300° en se volatilisant.

Les analyses de Rousseau ont donné :

C, 89,51; H, 5,01.

Nous avons trouvé :

I. Matière : 0,1311; CO^2, 0,4307; H^2O, 0,056.

II. Matière : 0,1519; CO^2, 0,4975; H^2O, 0,067.

Trouvé : C, 89,59, 89,32; H, 4,75, 4,93.

Théorie : C, 89,67; H, 4,62.

Nous obtenons encore ce corps par l'action de la poudre de zinc avec une solution acétique de dinaphtopyranol.

Le dinaphtopyranol

$$O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH.OH$$

dissous dans l'acide acétique cristallisable fournit une solution rouge sang d'un pouvoir oxydant remarquable; cet alcool se conduit en solution acétique comme un véritable hydrate de peroxyde

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle O.OH,$$

ainsi que nous l'avons précédemment établi.

En présence d'une petite quantité de poudre de zinc et par une courte ébullition, il y a décoloration rapide et formation sur la paroi du ballon d'une substance blanche identique au corps précédent. On obtient le bis-dinaphtopyryle engendré d'après

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned}&2CH\left\langle\frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6}\right\rangle O.OH + Zn\\&= Zn\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.\end{aligned}\right.$$

Dédoublement moléculaire. — Le bis-dinaphtopyryle

traité par une molécule de brome dédouble sa molécule en deux molécules bromées d'après

$$(66)\quad \left\{ \begin{array}{l} O\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle O + Br^{2} \\ = 2\,CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle O - Br. \end{array} \right.$$

A $\frac{1}{10}$ de molécule de bis-dinaphtopyryle en solution sulfo-carbonique maintenue chaude, dans un appareil à reflux, on ajoute $\frac{1}{10}$ de molécule de brome. Au contact de l'halogène, la solution d'abord limpide et incolore se trouble et abandonne un précipité orangé. Pendant toute la durée de la réaction, on constate l'absence de dégagement d'hydracide. Après distillation du dissolvant, on traite le résidu par l'acide acétique cristallisable et bouillant. Par refroidissement, on obtient de magnifiques prismes rouges à reflets verts.

Ce corps est identique au bromure de dinaphtopyryle décrit précédemment.

En effet :

1° La potasse alcoolique le transforme en dinaphtopyranol

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix} CH\,OH \\ O \end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6},$$

fusible à 145°.

2° L'alcool bouillant lui fait subir la réaction que nous avons déjà décrite. Il se forme de l'éthanal, de l'acide bromhydrique et du dinaphtopyrane suivant l'équation

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ O \end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6} + C^{2}H^{6}O \quad (CH-Br)$$

$$= C^{2}H^{4}O + HBr + C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix} CH^{2} \\ O \end{matrix}\right\rangle C^{10}H^{6}.$$

Le dinaphtopyrane formé a été caractérisé par sa forme cristalline, son insolubilité dans les hydracides, son point de fusion 201° et celui de son picrate vers 173°.

3° La poudre de zinc le transforme en solution acétique, en bis-dinaphtopyryle, identique au corps qui a servi de point de départ.

On voit que l'on peut à volonté :

1° Doubler la molécule dinaphtopyryle en bis-dinaphtopyryle;

2° Dédoubler le bis-dinaphtopyryle.

Les deux équations suivantes représentent ces deux réactions, inverses l'une de l'autre :

$$2CH\left\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\right\rangle O.Br + Zn$$
$$= ZnBr^{2} + O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O.$$

$$O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O + Br^{2}$$
$$= 2CH\left\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\right\rangle O - Br.$$

IX.

LE NAPHTYLOLDINAPHTOPYRANE

$$OH - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$$

ET LE PRÉTENDU BINAPHTYLÈNE ALCOOL

$$\begin{matrix}C^{10}H^{6} - CH\\ | \qquad \| \\ C^{10}H^{6} - C - OH.\end{matrix}$$

Rousseau affirme que le binaphtylène-monoalcool se formerait, en très petites quantités, dans l'action du chloroforme sur le naphtol β, à 60°.

D'après nous, en employant les proportions données par ce chimiste, l'action du chloroforme sur le naphtol β, à la température de 60°, donne presque exclusivement le prétendu monoalcool; à 50°, ainsi que nous l'avons dit, on obtient un mélange de dinaphtopyranol, d'oxyde de

dinaphtopyryle et du prétendu mono-alcool, en proportion très notable.

En épuisant par le benzène bouillant le produit brut de la réaction, Rousseau a dissous plusieurs substances; par concentration et refroidissement de la solution, il a obtenu la cristallisation d'un mélange qu'il n'a pas réussi à séparer.

Préparation. — Pour obtenir facilement le prétendu binaphtylène alcool, nous employons les proportions données par Rousseau pour la préparation du prétendu glycol. Dans un grand ballon placé au bain-marie, on introduit une solution dans 4^l d'eau, de 300^g de β-naphtol, 350^g de soude caustique; on porte la température à 60°, on munit le col du ballon d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, au moyen de laquelle on verse, peu à peu, 300^g de chloroforme. Il se déclare une vive réaction, accompagnée d'une coloration bleu indigo, puis verte, et enfin jaune. Pendant la réaction, il se dégage de l'oxyde de carbone. Sur la paroi du ballon s'est formé un dépôt jaunâtre.

On essore, on lave à l'eau chaude et l'on sèche le produit insoluble formé.

La poudre blanc grisâtre obtenue est épuisée, à la chaleur du bain-marie, par la potasse alcoolique, jusqu'au moment où cette dernière ne dissout plus rien. Ce résultat est atteint lorsque la solution alcaline filtrée ne donne plus de précipité par l'eau.

La dissolution alcaline est filtrée, on l'additionne d'un grand excès d'eau froide, il se produit un précipité blanc qu'on rassemble par agitation; on l'essore, on le lave à l'eau chaude et on le sèche. Cette matière d'un blanc gris est reprise par le nitrobenzène chaud; par filtration et refroidissement de la solution, on obtient de grosses aiguilles prismatiques, retenant du nitrobenzène de cristallisation. On chasse ce dissolvant en chauffant

les cristaux dans le vide. Ceux-ci sont dissous dans l'acétone bouillante. Par refroidissement et évaporation lente de cette solution, on obtient de gros prismes incolores, fondant en tube étroit, à 273°, en noircissant. Par dessiccation à l'étuve, l'acétone de cristallisation s'échappe, le corps devient opaque et se réduit en une poussière blanche.

On peut éviter le traitement par le nitrobenzène. On sature lentement par de l'acide acétique cristallisable la solution du corps dans la potasse alcoolique. Le prétendu binaphtylène alcool se dépose cristallisé sur la paroi du vase.

On l'essore et on le fait recristalliser dans l'acétone bouillante.

Le corps obtenu par Rousseau était beaucoup moins pur; il se décomposait dès 260°; d'ailleurs les analyses lui ont fourni de très mauvais résultats. Il indique un autre procédé de préparation qui consiste à traiter par la poudre de zinc la solution acétique de l'éther bromhydrique de son prétendu binaphtylène-glycol; il y aurait remplacement de 1^{at} de brome par 1^{at} d'hydrogène suivant l'égalité

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - Br \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - H \end{matrix} + HBr.$$

Nous avons déjà montré, précédemment, que l'action de la poudre de zinc sur le bromure de dinaphtopyryle (prétendu éther bromhydrique du binaphtylène-glycol) provoque une soudure moléculaire pour donner le bisdinaphtopyryle d'après

$$2CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O.Br + Zn = ZnBr^2 + \left[CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O\right]^2.$$

D'ailleurs ce corps fond vers 300°, tandis que le prétendu binaphtylène alcool fond à 273°.

Nous nous proposons d'établir que le corps considéré comme un binaphtylène alcool

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - CH \\ \mid \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^6 - \ C \ - OH \end{array}$$

ne possède pas cette formule, mais n'est autre chose que le naphtyloldinaphtopyrane

$$OH.C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O.$$

Nous nous appuierons pour cela sur :

L'analyse de ce corps et de ses dérivés,

Le dosage d'acétyle de l'acétate,

La cryoscopie de l'éther méthylique,

Sur plusieurs synthèses.

1° En partant du naphtol-β et du chlorure de dinaphtopyryle

$$(67)\quad \left\{\begin{array}{l} OH.C^{10}H^6.H + CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O - Cl \\ \quad = HCl + OH.C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O; \end{array}\right.$$

2° En partant de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du naphtol-β

$$(68)\quad \left\{\begin{array}{l} OH.C^{10}H^6.COH + 2C^{10}H^7OH \\ \quad = 2H^2O + OH.C^{10}H^6.CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O; \end{array}\right.$$

3° En prenant comme point de départ l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque et le naphtol-β, ce qui donne l'éther méthylique du naphtyloldinaphtopyrane

$$(69)\quad \left\{\begin{array}{l} CH^3 - O.C^{10}H^6.COH + 2C^{10}H^7OH \\ \quad = 2H^2O + CH^3O.C^{10}H^6.CH\left\langle\begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array}\right\rangle O. \end{array}\right.$$

Enfin l'action du brome sur le prétendu binaphtylène

cool et sur le naphtyloldinaphtopyrane démontre inconstablement la véritable nature du corps de Rousseau. ans les deux cas, le brome rompt la molécule trinaphtyléthanique en bromonaphtol, d'une part, et en bromure dinaphtopyryle, d'autre part,

$$\text{o)}\quad \left\{ \begin{aligned} & OH.C^{10}H^{6}.CH{<}{\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}}{>}O + Br^{2} \\ & = OH.C^{10}H^{6}Br + CH{<}{\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}}{>}O.Br. \end{aligned} \right.$$

Le prétendu binaphtylène alcool analysé par Rousseau donné :

C, 91,47; H, 5,10.

Théorie pour $\begin{matrix} C^{10}H^{6} - C - H \\ | \qquad \| \\ C^{10}H^{6} - C - OH \end{matrix}$: C, 89,79; H, 4,75.

Voici les nombres trouvés par nos analyses du corps urifié, comme il a été dit plus haut, et fondant à 273°.

Matière : 0,257; CO^2, 0,8242; H^2O, 0,1135.

Matière : 0,4007; CO^2, 1,284; H^2O, 0,1715.

Matière : 0,2884; CO^2, 0,9244; H^2O, 0,122.

Matière : 0,3317; CO^2, 1,0605; H^2O, 0,1342.

	Trouvé.				Théorie pour $C^{31}H^{20}O^2$.
	I.	II.	III.	IV.	
C......	87,51	87,39	87,41	87,19	87,73
H......	4,90	4,75	4,70	4,49	4,71

La formule de ce corps est bien

$$C^{31}H^{20}O^{2},\quad OH.C^{10}H^{6}.CH{<}{\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}}{>}O.$$

donne avec l'anhydride acétique un éther acétique de rmule

$$CH^{3}CO^{2}.C^{10}H^{6}CH{<}{\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}}{>}O \quad \text{ou} \quad C^{33}H^{22}O^{3},$$

insi que le prouvent les analyses et le dosage d'acétyle.

ACÉTATE DE NAPHTYLDINAPHTOPYRANE

$$CH^3 - CO^2.C^{10}H^6 - CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O.$$

Le naphtyloldinaphtopyrane, purifié comme nous l'avons dit, a été soumis à une ébullition de 2 heures au reflux avec un grand excès d'anhydride acétique. La matière se dissout, puis se reprécipite sous forme d'un dépôt cristallisé; ce dernier, lavé et séché, est redissous dans le benzène ou le chloroforme bouillant. Par refroidissement, on obtient des cristaux fondant à 285°.

En traitant le prétendu binaphtylène alcool par l'anhydride acétique, Rousseau a obtenu un corps dont il ne donne pas le point de fusion, mais qui lui a fourni à l'analyse des nombres voisins des nôtres, très approchés pour notre formule et s'écartant d'environ 1 pour 100 pour sa formule théorique.

Il a trouvé :

C, 84,49, 84,75; H, 5,08, 4,72.

Théorie pour $\begin{matrix} CH^3 - CO^2.CH - C^{10}H^6 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad CH - C^{10}H^6 \end{matrix}$: C, 85,68; H, 4,75.

Et, pour $CH^3.CO^2 - C^{10}H^6.CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O$:

C, 84,97; H, 4,72.

Les résultats de nos analyses sont :

Matière : 0,2276; CO^2, 0,707; H^2O, 0,1001.

Trouvé : C, 84,71; H, 4,88.

Théorie : C, 84,97; H, 4,72.

Dosage de l'acétyle. — On a chauffé, à l'ébullition, un poids déterminé d'éther acétique avec une solution alcoolique de potasse, titrée à l'aide d'une solution acétique connue.

L'éther acétique, insoluble dans la potasse alcoolique, se dissout rapidement à l'ébullition en se saponifiant pour donner la combinaison potassique, soluble dans l'alcool, du naphtyloldinaphtopyrane et de l'acétate de potassium. On titre à nouveau, avec la solution acétique; la différence donne la quantité d'acide acétique contenu dans l'acétate.

Éther acétique, $1^g,1715$, saponifié par 50^{cm^3} de potasse alcoolique, équivalant à 36^{cm^3} de liqueur acétique à 7 pour 1000 avant saponification et à 34^{cm^3} après.

D'où l'on déduit :

Acide acétique combiné : 12,21 pour 100.

Calculé $C^2H^4O^2$ pour $C^{33}H^{22}O^3$: 12,87 pour 100.

La formation d'un éther indique la présence d'un hydroxyle, cet OH est phénolique; en effet, le dérivé sodé traité par les iodures alcooliques donne les éthers oxydes correspondants.

Ether méthylique. — Méthaneoxynaphtyldinaphtopyrane

$$CH^3 - O - C^{10}H^6 - CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O.$$

On obtient ce corps soit en abandonnant à froid une solution alcoolique de 1^{mol} de naphtylyloldinaphtopyrane, de potasse et d'iodure de méthyle, soit en chauffant cette solution au reflux. Dans les deux cas, il se forme un précipité insoluble que l'on purifie en le broyant avec de la potasse alcoolique pour enlever le naphtyloldinaphtopyrane et qu'on lave à l'eau bouillante pour éliminer l'iodure alcalin. Par cristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux blancs, fondant en tube étroit à 255°.

C'est l'éther méthylique du naphtyloldinaphtopyrane.

L'analyse a donné :

Matière : 0,266; CO^2, 0,8507; H^2O, 0,1188.

Trouvé : C, 87,22; H, 4,96.

Théorie : C, 87,6; H, 5,02.

Éther éthylique. — Éthaneoxynaphtyldinaphtopyran

$$C^2H^5-O\,C^{10}H^6-CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O.$$

On l'obtient comme le corps précédent en abandonnant à froid ou en chauffant une solution alcoolique de 1^{mol} d'iodure d'éthyle, de potasse et de naphtyloldinaphtopyrane; cristallisé du benzène, il fond à 304°.

L'analyse a donné :

Matière : 0,2555; CO^2, 0,819; H^2O, 0,1215.

Trouvé : C, 87,42; H, 5,28.

Théorie : C, 87,61; H, 5,30.

Détermination du poids moléculaire. — Le naphtyloldinaphtopyrane est remarquable par sa faible solubilité dans les dissolvants, aussi la mesure cryoscopique de sa grandeur moléculaire a été, pour nous, pleine de difficultés.

L'acétone à l'ébullition dissout environ 1 pour 100 de cette substance; une expérience ébullioscopique nous a donné une élévation du point d'ébullition de $\frac{1}{15}$ de degré; dans ces conditions, l'erreur relative est beaucoup trop grande pour une mesure même approximative.

Le nitrobenzène dissout à chaud des quantités considérables de naphtyloldinaphtopyrane; mais à froid, au voisinage du point de congélation de ce dissolvant, presque toute la matière en solution cristallise et la concentration de la solution, saturée à cette température, est trop faible pour provoquer un abaissement suffisant du point de congélation.

Nous avons été contraint de chercher si des dérivés du naphtyloldinaphtopyrane ne présenteraient pas une plus grande solubilité. Après plusieurs essais de solubilité à

ı température de congélation de divers dissolvants, nous ous sommes arrêtés au choix du méthane oxynaphtyl-inaphtopyrane, qui possède vers + 5° une solubilité suf-sante dans le benzène pour une détermination approxi-ıative.

Nous avons trouvé M = 408.

La théorie pour $C^{32}H^{23}O^{2}$ exige M = 438.

Enfin, la meilleure démonstration que le corps de ousseau n'est autre que le naphtyloldinaphtopyrane ɛpose sur les synthèses que nous avons faites de ce corps : sur l'identité des dérivés précédemment décrits avec s dérivés correspondants du corps synthétique.

Synthèses du naphtyloldinaphtopyrane.

Première synthèse. — A une solution acétique de ılorure de dinaphtopyryle

$$CH\left\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\right\rangle O - Cl,$$

n ajoute du naphtol-β; la solution primitivement rouge rend, dès l'addition de ce phénol, une teinte plus foncée; n la porte à l'ébullition en ayant soin d'y projeter une etite quantité d'acétate de sodium fondu; la liqueur se lécolore progressivement et laisse déposer sur les parois lu ballon une substance cristallisée. Lorsque la décolo-ation est presque parfaite, on isole les cristaux, on les ave à la soude, à l'eau, à l'alcool; on les dissout dans la potasse alcoolique, on filtre la solution qui abandonne sur le filtre un léger enduit violacé. On neutralise par l'acide acétique cristallisable et l'on provoque ainsi, par suite de la saturation de l'alcali, une cristallisation de naphtyloldinaphtopyrane, qui, recristallisé dans l'acétone, forme des prismes incolores, retenant du dissolvant, fon-dant à 273° en tube étroit. C'est le naphtyloldinaphtopy-

rane engendré d'après

$$CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O - Cl + H.C^{10}H^6OH$$
$$= HCl + OH - C^{10}H^6 - CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O.$$

Seconde synthèse. — Cette synthèse a été obtenue en appliquant la méthode de Baeyer.

On a abandonné longtemps, à froid, une solution acétique de 2^{mol} de naphtol-β, 1^{mol} d'aldéhyde oxynaphtoïque en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique et d'un petit volume d'anhydride acétique. Le mélange s'est aussitôt coloré en rouge foncé et, au bout d'un certain temps, on a vu apparaître de beaux cristaux incolores qui, peu à peu, ont formé une bouillie cristalline.

On a ajouté de l'eau, séparé le précipité rougeâtre qui a été traité par la soude, à chaud, jusqu'à décoloration. Le produit blanc jaunâtre obtenu a été épuisé à la soude diluée, lavé à l'eau chaude, séché, dissous dans le nitrobenzène chaud, qui a abandonné par refroidissement de beaux prismes incolores, retenant du nitrobenzène de cristallisation.

Après dessiccation dans le vide, à chaud, on a dissous la matière dans l'acétone bouillante qui, par évaporation et refroidissement, a abandonné des aiguilles prismatiques incolores, tombant en poussière par dessiccation après avoir perdu de l'acétone.

Ce corps fond à 273° en tube étroit.

C'est le naphtyloldinaphtopyrane pur engendré par perte de 2^{mol} d'eau entre 1^{mol} d'aldéhyde oxynaphtoïque et 2^{mol} de naphtol-β, suivant :

$$OH.C^{10}H^6 - CHO + 2C^{10}H^7OH$$
$$= 2H^2O + OH.C^{10}H^6.CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O.$$

Lorsque l'on condense un aldéhyde et un phénol, on

nt des produits diphénoliques découverts par Baeyer sultant de l'union de 1[mol] d'aldéhyde et 2[mol] de phé-

$$R - CH.O + 2 \, C_6H_4 - OH$$

$$= H^2O + R - CH \begin{cases} C_6H_4 - OH \\ C_6H_4 - OH \end{cases}$$

l'on fait la condensation avec le naphtol-β, on nt, ainsi que l'a montré Claisen, des anhydrides

$$R - CH \begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{matrix} O$$

iphénol qui aurait dû normalement se former

$$R - CH \begin{matrix} \diagup C^{10}H^6 - OH \\ \diagdown C^{10}H^6 - OH \end{matrix}.$$

s anhydrides ne sont autre chose que des dérivés du ne. Ils possèdent la formule générale suivante :

R
|
CH

O

L'analyse a donné :

Matière : 0,23965 ; CO^2, 0,7706 ; H^2O, 0,1017.

Matière : 0,241 ; CO^2, 0,774 ; H^2O, 0,1051.

Trouvé : C, 87,69 ; 87,51 ; ; H, 4,71 ; 4,84.

Théorie pour $OH.C^{10}H^6.CH\left<\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right>O$: C, 87,73 ; H, 4,71.

Éther acétique :

$$CH^3-CO^2.C^{10}H^6-CH\left<\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right>O$$

obtenu par ébullition du naphtyloldinaphtopyrane avec l'anhydride acétique. Cristallisé dans le benzène, il forme de petits cristaux blancs, fondant à 285°.

L'analyse a donné :

Matière : 0,2434 ; CO^2, 0,7574 ; H^2O, 0,105.

Matière : 0,2072 ; CO^2, 0,642 ; H^2O, 0,09.

	Trouvé.	
	I.	II.
C	84,86	84,50
H	4,79	4,82

Théorie : C, 84,97 ; H, 4,72.

Dosage de l'acétyle :

Matière : 1,0877.

50^{cm^3} de potasse alcoolique titraient :

Avant saponification : 46^{cm^3},2.

Et après saponification : 44^{cm^3},2 d'une liqueur acétique à 67 pour 1000.

Trouvé : $C^2H^4O^2$, 12,3 pour 100.

Calculé : 12,87.

Éther méthylique. — Méthane oxynaphtyldinaphtopyrane

$$CH^3.O.C^{10}H^6.CH\left<\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right>O$$

obtenu par CH^3I sur le naphtyloldinaphtopyrane en solu-

n alcoolique potassé. Cristallisé du benzène, il fond 55°.

Éther éthylique :

$$C^2H^5.O.C^{10}H^6.CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O$$

.enu par l'action de IC^2H^5 sur le naphtyloldinaphto-rane potassé. Il fond à 304°.

Détermination du poids moléculaire du naphtylol-naphtopyrane synthétique. — Le naphtyloldinaphto-rane, trop peu soluble à froid, n'a pu être cryoscopé, mme dans le cas du même corps obtenu dans l'action chloroforme sur le naphtol-β. Nous nous sommes ressé à son éther méthylique. L'expérience faite avec le robenzène nous a donné un résultat très satisfaisant :

Matière : 0,5961.

Nitrobenzène : 59g,35.

Abaissement : 0°,17.

Trouvé : M = 431.

Théorie : M = 438.

On voit donc l'identité absolue du naphtyloldinaphto-rane obtenu dans l'action du chloroforme sur le naph-l-β avec le naphtyloldinaphtopyrane synthétique.

Propriétés du naphtyloldinaphtopyrane. — Ce rps, qui est un phénol, possède la curieuse propriété être insoluble dans les lessives alcalines, même à ébullition, mais de se dissoudre dans les alcalis en solu-on alcoolique. Si l'on triture ce phénol avec de l'alcool, n'y a nullement dissolution; mais, si l'on ajoute un peu potasse ou de soude, le phénol se dissout.

La cause de la dissolution est bien due à l'alcali, car, l'on sature exactement par de l'acide acétique cristal-able, le phénol se dépose cristallisé. C'est même là un cellent moyen de purification de ce corps.

La cause de la dissolution est également due à l'alcool,

puisque ce phénol est insoluble dans les solutions aqueuses d'alcali et qu'il se précipite inaltéré par addition d'eau à sa solution dans la potasse alcoolique.

Cette anomalie peut être expliquée soit par la grandeur du poids moléculaire de ce phénol (424), qui affaiblit la fonction phénolique, sans toutefois la masquer complètement, soit par la propriété basique de l'oxygène pyranique qui se combinerait à l'hydroxyle naphtolique en devenant tétravalent, d'après l'un des deux schémas suivants :

$$C^{10}H^6 - CH\begin{cases} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{cases} O{=}O(H) \quad \text{ou} \quad C^{10}H^6 - CH\begin{cases} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{cases} O - O - H$$

Comme exemple de phénol insoluble dans les alcalis aqueux et soluble dans les alcalis en solution alcoolique, nous citerons l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthohydroxylé, obtenu par MM. Haller et Guyot ([1]), de formule

$$(CH^3)^2Az - C^6H^4 - CH\begin{cases} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^3(OH) - Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Nous avons pu préparer le phénoldinaphtopyrane

$$OH - C^6H^4 - CH\begin{cases} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{cases}O :$$

([1]) HALLER et GUYOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, p. 752.

1° Par copulation du phénolate de sodium et du chlorure de dinaphtopyryle

$$(51)\quad \left\{ \begin{array}{l} NaOC^6H^5 + Cl.O\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle CH \\ \quad = NaCl + OH - C^6H^4 - CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O; \end{array}\right.$$

2° Par condensation de l'aldéhyde paraoxybenzoïque et du naphtol-β

$$\begin{array}{l} OH.C^6H^4.CHO + 2H.C^{10}H^6OH \\ \quad = 2H^2O + OH.C^6H^4.CH\langle\begin{smallmatrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{smallmatrix}\rangle O. \end{array}$$

Ce phénol, quoique ayant un poids moléculaire plus faible que le naphtyloldinaphtopyrane, est insoluble dans les alcalis aqueux, soluble dans les alcalis alcooliques, d'où l'addition d'acide acétique ou d'eau le précipite inaltéré.

Il paraît rationnel d'admettre que l'oxygène pyranique et l'hydroxyle phénolique sont unis, grâce à des valences supplémentaires de l'oxygène.

Soit, d'après :

```
C6H4 ————————— CH
 |           /     \
 |     C10H6        C10H6
 |           \     /
 O ══════════ O
 |
 H
```

u suivant :

```
C6H4 ————————— CH
   \         /     \
    \  C10H6        C10H6
     \       \     /
      O ————— O ————— H
```

ous observons encore le même phénomène d'insolué dans les lessives alcalines et de solubilité dans les is alcooliques chez le phénol qui résulte de la copu- du gayacolate de sodium et du chlorure de dinaph-

topyryle

(52) $$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O$$

engendré d'après

$$NaO.C^6H^4.OCH^3 + Cl.O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CH$$
$$= NaCl + HO.C^6H^3(OCH^3) - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.$$

Ce phénol a été découvert par M. Rogow en condensant la vanilline et le β-naphtol

$$\begin{matrix}HO\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3 - CHO + 2H - C^{10}H^6OH$$
$$= 2H^2O + \begin{matrix}HO\\CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3.CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O.$$

Ce savant a constaté seulement l'insolubilité dans les lessives alcalines.

Nous avons préparé ce corps par notre méthode de copulation et par celle de M. Rogow et nous avons observé, dans les deux cas, la solubilité dans les alcalis alcooliques, la précipitation du phénol de cette solution au moyen d'acide acétique ou d'eau et l'insolubilité dans les lessives alcalines.

Ce phénol semble devoir être représenté par une des constitutions suivantes :

$$\begin{matrix}CH^3-O-C^6H^3 & \text{———} & CH & \\ | & C^{10}H^6 & & C^{10}H^6, \\ O & \text{═══} & O & \\ | & & & \\ H & & & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH^3-O-C^6H^3 & \text{———} & CH & \\ | & C^{10}H^6 & & C^{10}H^6. \\ O & \text{———} & O & -H\end{matrix}$$

?our démontrer que le naphtyloldinaphtopyrane pos-
le bien un OH phénolique, nous avons fait directement
synthèse de son éther méthylique

$$CH^3 - O - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O,$$

partant de l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaph-
que et du β-naphtol. Si ce corps est identique à l'éther
ethylique obtenu en traitant par I CH^3 le naphtyloldinaph-
pyrane potassé, le naphtyloldinaphtopyrane possède
en un OH phénolique.

Synthèse du méthoxynaphtyldinaphtopyrane.

On a laissé longtemps réagir à froid, en présence
anhydride acétique et d'acide sulfurique, une solution
étique de 1^{mol} d'éther méthylique de l'aldéhyde oxy-
phtoïque $CH^3 . O . C^{10}H^6 . CHO$ et 2^{mol} de naphtol-β.
n a précipité par l'eau, lavé à la soude diluée, à l'alcool
aud; par cristallisation dans le benzène on a obtenu
petits cristaux blancs, fondant à 255°, identiques à
ether obtenu par méthylation du naphtyloldinaphto-
yrane.

La synthèse de cet éther est représentée par l'équation

$$CH^3.O.C^{10}H^6.COH + 2C^{10}H^7OH$$
$$= 2H^2O + CH^3O - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O.$$

*Rupture moléculaire par le brome du naphtylol-
inaphtopyrane.* — Nous avons fait réagir le brome à
naud sur une solution de ce phénol dans le but d'obtenir
éther bromhydrique du naphthyloldinaphtopyranol

$$OH.C^{10}H^6 - \underset{\substack{| \\ OH}}{C}\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O,$$

formé d'après

$$OH.C^{10}H^6 - CH{\Large\langle}{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}{\Large\rangle}O + Br^2$$
$$= OH.C^{10}H^6 - \underset{\underset{Br}{|}}{C}{\Large\langle}{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}{\Large\rangle}O + HBr.$$

La réaction n'a pas lieu dans ce sens, on n'observe aucun dégagement d'acide bromhydrique, le corps se comporte comme s'il était non saturé et fixe le brome en rompant la molécule en 2^{mol} bromées de bromonaphtol et de bromure de dinaphtopyryle, d'après

$$OH.C^{10}H^6 - CH{\Large\langle}{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}{\Large\rangle}O + Br^2$$
$$= OH.C^{10}H^6 - Br + CH{\Large\langle}{C^{10}H^6 \over C^{10}H^6}{\Large\rangle}O - Br.$$

On a dissous à chaud, dans du bromoforme, $\frac{1}{10}$ de molécule de naphtyloldinaphtopyrane; le ballon contenant la solution a été chauffé, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet.

On a versé goutte à goutte $\frac{1}{10}$ de molécule de brome, le liquide s'est coloré en rouge sang, sans dégager d'acide bromhydrique. Le bromoforme a été distillé dans le vide, le résidu rouge vif a été essayé par les dissolvants.

L'alcool décolore la matière rouge en donnant de l'éthanal; l'acide bromhydrique en sépare une huile qui vient surnager et dissout une partie qui, par refroidissement, cristallise en aiguilles, rouge doré.

Les cristaux formés, recristallisés dans l'acide acétique et séchés, traités par l'alcool bouillant, se transforment en dinaphtopyrane fondant à 201° dont le picrate fond en tube étroit vers 173°.

Il se produit en même temps de l'aldéhyde d'après

$$CH{\Large\langle}{C^{10}H^6 \over C^{10}H^6}{\Large\rangle}O.Br + C^2H^6O$$
$$= C^2H^4O + HBr + CH^2{\Large\langle}{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}{\Large\rangle}O.$$

Le corps formé n'est autre chose que le bromure de di-phtopyryle; d'ailleurs traité par KOH alcoolique, il se ansforme en dinaphtopyranol,

$$CH\,OH\langle{}^{C^{10}H^{6}}_{C^{10}H^{6}}\rangle O,$$

sible à 145°.

L'huile, séparée par l'acide bromhydrique, a été entraî-ée par la vapeur d'eau. Le liquide entraîné refroidi se mplit de flocons volumineux qui, vus au microscope, ont formés de très longues aiguilles, très ténues, fondant 80°, contenant du brome.

Ce corps n'est autre chose que le bromonaphtol 1.2, $\underset{(2)}{H} - C^{10}H^{6} - \underset{(1)}{Br}$ que nous avons identifié au bromo-aphtol 1.2, obtenu par l'action du brome sur le naphtol-β.

Si, au lieu de traiter le produit de la bromuration par acide bromhydrique, on le triture avec de l'éther, ce ernier enlève le bromonaphtol et laisse le bromure de inaphtopyryle, que l'on peut isoler parfaitement cris-allisé par dissolution dans l'acide acétique chaud et re-oidissement.

Cette curieuse action du brome est le premier exemple onnu d'une dégradation moléculaire opérée sans chlorure u bromure d'aluminium.

Si l'on compare les deux équations suivantes, celle de formation du naphtyloldinaphtopyrane et celle de sa upture moléculaire

$$OH.C^{10}H^{6} - CHO + 2C^{10}H^{7}OH$$
$$= OH.C^{10}H^{6} - CH\langle{}^{C^{10}H^{6}}_{C^{10}H^{6}}\rangle O + 2H^{2}O,$$

$$OH.C^{10}H^{6} - CH\langle{}^{C^{10}H^{6}}_{C^{10}H^{6}}\rangle O + Br^{2}$$
$$= OH.C^{10}H^{6} - Br + CH\langle\frac{C^{10}H^{6}}{C^{10}H^{6}}\rangle O - Br,$$

voit que, par l'action successive du β-naphtol sur ldéhyde oxynaphtoïque et du brome sur le corps résul-

tant, on a pu remplacer, indirectement, dans l'aldéhyde oxynaphtoïque

$$OH - C^{10}H^6 - COH,$$

le groupement fonctionnel $\left(C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)$ par un atome de brome,

$$OH - C^{10}H^6 - Br.$$

Cette réaction nouvelle de substitution d'un atome monovalent au groupement CH O vérifie également la formule de constitution de l'aldéhyde oxynaphtoïque. Le bromonaphtol obtenu étant bromo-1-naphtol-2,

$$\underset{(2)}{OH} - C^{10}H^6 - \underset{(1)}{Br},$$

l'aldéhyde oxynaphtoïque est bien méthanal-1-naphtylol-2,

$$\underset{(2)}{OH} - C^{10}H^6 - \underset{(1)}{COH}.$$

Br OH

CO H OH

X.

Nous avons réuni dans le Tableau suivant, à gauche les formules inexactes et à droite, en regard, les formules exactes que nous venons d'établir.

$$\begin{array}{c} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \qquad\quad \| \qquad \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

$C^{22}H^{14}O^2$

Binaphtylène-glycol

CH.OH

O

$C^{21}H^{14}O^2$

Dinaphtopyranol.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6} - C - OH \\ \quad | \qquad\quad | \\ C^{10}H^{6} - C - Br \end{array}$$

$C^{22}H^{13}BrO$

Monobromhydrine du binaphtylène-glycol.

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \quad \text{(sur CH : } \diagdown Br\text{)}$$

$C^{21}H^{13}Br.O$

Bromure de dinaphtopyryle.

$$\begin{array}{l} H^{6} - C - OH \\ \qquad \| \\ H^{6} - C - Br + HBr + 3\,H^{2}O \end{array}$$

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \diagdown Br + HBr + n\,H^{2}O$$

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6} - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6} - C - Br \end{array} + C^{2}H^{4}O^{2}$$

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \diagdown Br + C^{2}H^{4}O^{2}$$

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6} - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^{6} - C - Cl \end{array}$$

Chlorhydrine du binaphtylène-glycol.

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \diagdown Cl$$

Chlorure de dinaphtopyryle.

$$\begin{array}{l} H^{6} - C - OH \\ \qquad \| \\ H^{6} - C - Cl + HCl + 3\,H^{2}O \end{array}$$

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \diagdown Cl + HCl + n\,H^{2}O$$

$$\begin{array}{l} {}^{6} - C - OH \\ \qquad \| \\ {}^{6} - C - Cl \end{array} + C^{2}H^{4}O^{2}$$

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6} \diagdown Cl + C^{2}H^{4}O^{2}$$

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6} - C\left\langle \begin{array}{l} OH \\ Br \end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad \vdots \\ C^{10}H^{6} - C\left\langle \begin{array}{l} Br \\ Br \end{array}\right. \end{array}$$

bromhydrique bibromé binaphtylène-glycol.

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6}$$

Br^{3}

Tribromure de dinaphtopyryle.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6} - C\left\langle \begin{array}{l} OH \\ I \end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ C^{10}H^{6} - C\left\langle \begin{array}{l} I \\ I \end{array}\right. \end{array}$$

iodhydrique bi-iodé du inaphtylène-glycol.

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^{6}$$

I^{3}

Tri-iodure de dinaphtopyryle.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OC^2H^5 \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

Ether éthylique du binaphtylène-glycol.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - AzH^2 \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

Binaphtylène-glycol-amine.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - AzH^2 - HBr \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

Bromhydrate de binaphtylène-glycol-amine.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - AzH^2 - HCl \end{array}$$

Chlorhydrate de binaphtylène-glycol-amine.

$$PtCl^4 + 2\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - AzH^2 - HCl \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

Chloroplatinate de binaphtylène-glycol-amine.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - H \end{array}$$

Binaphtylène-alcool.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - H \end{array}$$

Binaphtylène-alcool obtenu par le Zn sur l'éther bromhydrique.

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \quad | \qquad\quad \| \; \rangle O \\ C^{10}H^6 - C \end{array}$$

Anhydride du binaphtylène-glycol.

$$C^{10}H^6 \left\langle \begin{array}{c} CH\,OH \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^6$$

Dinaphtopyranol.

$$AzH\left(CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O\right)^2$$

Bis-dinaphtopyryle-amine.

$$CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O - Br$$

Bromure de dinaphtopyryle.

$$CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O - Cl$$

Chlorure de dinaphtopyryle.

$$PtCl^4 + 2ClO\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ \hline C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle CH$$

Chloroplatinate de dinaphtopyryle.

$$\begin{array}{c} OH - C^{10}H^6 - CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C^{10}H^6 \qquad\quad C^{10}H^6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

Naphtylol-dinaphtopyrane.

$$\begin{array}{l} CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O \\ \;| \\ CH\left\langle \begin{array}{c} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{array} \right\rangle O \end{array}$$

Bis-dinaphtopyryle.

$$C^6H^6 \left\langle \begin{array}{c} CH^2 \\ \\ O \end{array} \right\rangle C^{10}H^6$$

Dinaphtopyrane.

ous poursuivons l'étude des propriétés de l'oxygène
oyau pyranique dans le but d'établir la généralité
certain nombre des propriétés curieuses que nous
s découvertes.

ERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE;

PAR M. JULES SEMENOV.

I. — HISTORIQUE.

Les premières connaissances sur la décharge élec-
ie datent du XVIIe siècle. Le Dr Wall, après avoir
risé par frottement un gros morceau d'ambre, a
nu une étincelle électrique avec tous ses attributs :
t, mouvement de matière et lumière. « Cette lumière
bruit, dit le Dr Wall, paraissent en quelque sorte
ésenter l'éclair et le tonnerre » [1].
la même époque, Picard en France et Boyle en An-
rre ont observé des lueurs dans le vide baromé-
ie. Ce sont la première étincelle et la première effluve
rvées dans les laboratoires.
us de deux siècles se sont écoulés depuis cette époque,
ous ne sommes pas encore fixés sur la nature véri-
de l'étincelle électrique ni sur la nature de l'énergie
n est la cause.
1733, Du Fay, membre de l'Académie royale des
nces à Paris, a établi la distinction entre l'électricité
e et l'électricité *résineuse* [2], cette distinction qui
éveloppée plus tard par Coulomb dans sa *Théorie*

POGGENDORFF, *Histoire de Physique*.
Mémoires de l'Académie royale des Sciences, 1733, p. 469.

des deux fluides électriques. Du Fay a trouvé en outre que les diélectriques sont transparents aux *écoulements* électriques, tandis que les métaux ne le sont pas (Du Fay, *Troisième Mémoire sur l'Électricité*). Il appelait *écoulement* électrique le phénomène auquel Faraday a donné le nom de *lignes des forces* électriques, de sorte que Du Fay fut le premier qui a compris le rôle important du diélectrique dans les phénomènes électriques.

2. Hauksbée a étudié la décharge électrique sous des pressions différentes, et il a trouvé que l'air raréfié est plus conducteur que l'air sous la pression atmosphérique. Ce physicien employait un ballon de verre sphérique et disposé de sorte qu'on pût le faire tourner sur son axe au moyen d'une grande roue. En posant la main sur le ballon tournant très rapidement, l'air le remplissant devenait lumineux lorsque sa pression était faible. Mais à la pression atmosphérique « la lumière s'élançait au dehors et s'attachait aux corps voisins en forme d'étincelles » ([1]).

3. H. Davy a étudié la décharge électrique dans les gaz raréfiés, désirant se rendre compte si le vide absolu est conducteur de l'électricité ou non. Il a trouvé que le *vide de Boyle* est conducteur de l'électricité, tandis que le *vide de Torricelli* ne l'est pas. Sans rien présumer sur la nature de l'électricité, Davy conclut que la matière pondérable est nécessaire à la propagation des courants électriques ([2]). Il employait pour ses expériences un tube barométrique recourbé à sa partie inférieure et rempli de mercure bien purgé d'air, ou bien d'un métal ou d'un amalgame en fusion. Une machine électrostatique, dont un des pôles se trouvait en communication métallique avec le mercure du tube barométrique, fournissait la charge électrique nécessaire aux expériences. Dans ces

---

([1]) Hauksbée et Du Fay, *Premier Mémoire sur l'Électricité*, 1733.

([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XX, 1822.

conditions, en faisant varier la pression du gaz dans la chambre barométrique, Davy a pu observer tous les phénomènes lumineux accompagnant la décharge électrique, en commençant par l'étincelle ordinaire et jusqu'à la fluorescence verte des parois du tube barométrique pendant que le gaz très raréfié reste obscur. Entre autres phénomènes, Davy a remarqué que lorsqu'on fait bouillir le mercure dans un tube barométrique, dans lequel on a obtenu le vide le plus parfait, la vapeur mercurielle qui s'y dégage est fluorescente.

J'ai répété plusieurs expériences de Davy avec le tube barométrique recourbé et fermé à ses deux extrémités. Dans ces conditions, le mercure se trouvant complètement isolé et une armature extérieure reliée à la machine électrostatique ou à un pôle de la bobine d'induction, on peut observer les phénomènes de charge résiduelle et de *retard* de la décharge. En effet, lorsqu'on a plusieurs tubes identiques, mais dans lesquels la pression du gaz dans la chambre barométrique n'est pas la même pour tous les tubes, et que toutes leurs armatures externes sont reliées entre elles, la lumière n'apparaît pas en même temps dans tous les tubes. Elle apparaît d'abord dans le tube dont le gaz se trouve à la pression la plus faible et ensuite dans tous les autres, et les intervalles qui séparent ces éclairs successifs sont assez considérables pour pouvoir être appréciés à l'observation directe.

Lorsque les armatures externes des tubes en question sont reliées à un des pôles d'une machine électrostatique, le gaz des chambres barométriques ne devient lumineux qu'au moment où une étincelle éclate entre les deux pôles de la machine, quelle que soit la distance qui les sépare. Il faut donc que la colonne du mercure soit parcourue par des oscillations électriques pour que le gaz devienne lumineux.

En outre, lorsque la machine électrostatique ou la

bobine d'induction cesse de fonctionner, on peut observer un dans la chambre barométrique la production d'une série de d'éclairs dus à la charge résiduelle. Ces éclairs, de moins en moins lumineux et de plus en plus espacés, durent pendant quelques minutes; quelquefois j'ai pu compter jusqu'à dix éclairs successifs.

4. Faraday a continué les recherches de H. Davy et les conclusions qu'il a tirées de ses expériences restent toujours de l'actualité. Grâce à son intuition extraordinaire, il est arrivé à cette conception fertile d'après laquelle la lumière et l'électricité sont des phénomènes de même nature et que ce sont deux facteurs qui nous permettront de connaître la constitution de la matière ([1]).

D'après les idées de Faraday, tout conducteur électrisé et isolé au sein d'un diélectrique est un centre de lignes des forces qui le relient à tous les conducteurs se trouvant dans son voisinage. Ces lignes des forces se traduisent par une certaine tension du diélectrique, dont les molécules acquièrent un état de polarisation spéciale ([2]) qui s'accentue de plus en plus lorsqu'on augmente la charge du conducteur. Dès que la limite supérieure de cette tension est atteinte, le diélectrique cède : c'est l'étincelle qui éclate. Cette tension limite est la mesure de la résistance que le diélectrique oppose à la décharge, et, comme elle se traduit par la polarisation des molécules, la résistance totale suivant une ligne des forces est la somme des résistances de toutes les molécules se trouvant sur cette ligne (*loc. cit.*, § 1370). Il s'ensuit que la résistance du diélectrique sera vaincue dès que, dans une rangée de molécules polarisées représentant une ligne des forces, une seule aura sa tension maximum dépassée.

Il en résulte que toute impureté doit avoir une influence

([1]) FARADAY, *A speculation touching electric conduction and the nature of matter*.

([2]) FARADAY, *Exper. researches in electr.* (§§ 1362 et 1368).

considérable sur la résistance que le diélectrique oppose à la décharge. En effet, M. R.-J. Strutt (¹) a démontré que la différence de potentiel minimum pour une distance explosive donnée reste constante dans un gaz absolument pur, mais la présence de quantité insignifiante d'un autre gaz quelconque modifie d'une façon remarquable les conditions de la décharge. Ainsi M. Strutt a obtenu le chiffre de 388 volts comme minimum de potentiel explosif dans l'azote pour des conditions expérimentales déterminées. Ce minimum s'est abaissé jusqu'à 251 volts, lorsque, sans rien changer à ces conditions, les traces d'oxygène furent enlevées par un alliage de sodium et de potassium.

Nombre de phénomènes découverts postérieurement viennent à l'appui de cette manière d'envisager l'*electrical strength* ou la *cohésion diélectrique* des gaz. Les travaux récents de M. E. Bouty, sur la *cohésion diélectrique* des gaz, confirment que c'est une propriété moléculaire, constante pour un même gaz et indépendante de la température sous volume constant. Il résulte des expériences de ce physicien qu'aucune trace du courant électrique ne se manifeste entre les armatures d'un condensateur tant que la limite de la cohésion diélectrique du gaz n'est pas atteinte. Mais, dès que cette limite est atteinte, le gaz s'illumine instantanément et devient conducteur. Le gaz subit donc à ce moment une transformation radicale. En admettant, avec Faraday, que l'*electrical strength* se traduit par une polarisation des molécules, la transformation, au moment de la décharge, doit être une transformation moléculaire. L'étude de cette transformation peut être faite de deux façons différentes : ou l'on peut étudier le moment même du passage d'un

(¹) R.-J. Strutt, *Philos. Trans.*, 1900, et J.-J. Thompson, *Conduct. of electr. through gazes*, 1903, p. 364.

état à l'autre, comme nous l'avions fait dans les expériences dont nous donnons la description dans le Chapitre II, ou bien on peut étudier l'état de polarisation du diélectrique avant sa transformation, en déterminant l'orientation des forces qui se manifestent dans son sein. Cette dernière étude fut faite par M. Nicolaïew ([1]).

5. Les expériences de M. Nicolaïew avaient pour but de montrer l'existence d'une tension au sein d'un diélectrique suivant les lignes des forces. La méthode expérimentale de ce physicien est la suivante : Supposons que deux points A et B (*fig.* 1) sont chargés, A positivement

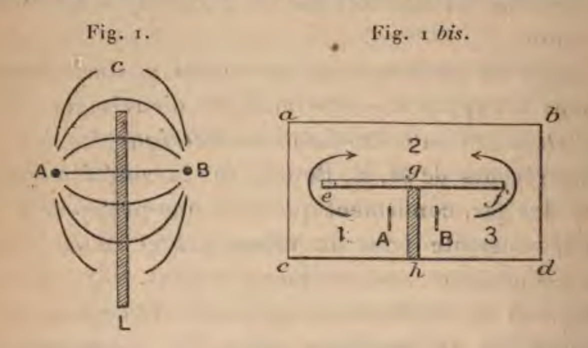


Fig. 1. Fig. 1 *bis*.

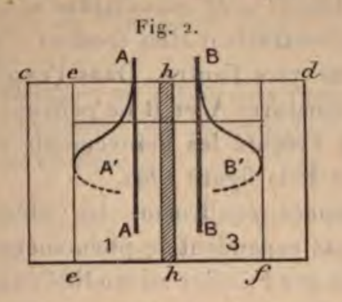
et B négativement. Ces deux points seront réunis par des lignes des forces symétriques par rapport à la droite AB. En raison de la symétrie des forces, A et B tendront à se réunir en suivant le chemin AB. Mais, si nous coupons le champ électrique par une lame isolante L, dont la constante diélectrique est supérieure à la constante du milieu dans lequel se trouvent les points A et B, le point A sera sollicité dans la direction de la ligne A*c*B, en contournant la lame L.

Voici une de ces expériences. Dans une cuve *abcd*, dont la coupe horizontale est représentée sur la figure 1 *bis*,

([1]) *Société de Physique*, 1903, et *Philos. Mag.*, 6e série, t. IV, 1902.

plongent deux fines bandes en feuilles d'étain A et B, suspendues verticalement, comme on voit sur la coupe verticale (*fig.* 2). Les extrémités supérieures des bandes

Fig. 2.



sont fixes et en communication métallique avec les pôles d'un transformateur donnant une différence de potentiel de 15000 volts. La cuve est remplie d'eau distillée. Deux parois en verre *ef* et *gh* (*fig.* 1 *bis*) la partagent en trois compartiments, qui se communiquent de la façon suivante : 1 communique avec 2, 2 avec 3, tandis que 1 n'a aucune communication directe avec 3. Dans ces conditions, dès qu'on fait fonctionner le transformateur, les bandes A et B accusent un mouvement, leurs extrémités inférieures libres se déplacent dans la direction des flèches de la figure 1 *bis*, en contournant la paroi *ef*, et les bandes prennent des positions nouvelles AA' et BB' de la figure 2. Deux phases sont à considérer dans ce phénomène. Dans la première phase, les bandes s'écartent comme s'il existait entre elles une répulsion ; leurs extrémités inférieures quittent les positions A et B et s'approchent des bords *e* et *f* de la paroi *ef*. Ces bords, une fois atteints, les bandes les contournent (c'est la deuxième phase du phénomène) et entrent dans le compartiment 2 de la cuve. Là elles se meuvent dans le sens contraire au précédent, comme si elles étaient attirées l'une vers l'autre, et prennent les positions A' et B'. Ces mouvements paradoxaux, accusant tantôt une répulsion entre

les bandes d'étain, tantôt une attraction, s'expliquent aisément, d'après l'image donnée par Faraday, d'après laquelle les lignes des forces entre deux armatures d'un condensateur chargé sont assimilables aux fils élastiques tendus. En se contractant elles tendent à rapprocher les armatures l'une vers l'autre. Dans l'expérience décrite ci-dessus les armatures A et B ne peuvent se rapprocher qu'après avoir exécuté les mouvements complexes suivant les flèches de la figure 1 *bis*.

Ces expériences confirmant les idées de Faraday n'expliquent pas cependant le phénomène de l'étincelle électrique, bien que Faraday ait étudié l'étincelle; mais son analyse méthodique ne commence qu'à partir des recherches de Masson et de Feddersen.

6. Masson a repris les expériences de Davy sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés; après en avoir répété plusieurs, il en a exécuté d'autres dans des conditions différentes. Il s'est attaché surtout à l'étude de l'étincelle dans l'air en employant des méthodes optiques : photométrie et spectroscopie (¹). Ses conclusions concordent avec celles de Davy; il a confirmé notamment que la matière est nécessaire à la propagation de l'électricité. Il confirma, en outre, une observation de Faraday, d'après laquelle la nature du gaz influe sur la résistance à la décharge électrique. Mais il n'a pas pu préciser le caractère de cette influence ni formuler une loi quantitative du phénomène.

Parmi les nombreux résultats spectroscopiques, Masson signale une particularité qu'il a observée le premier. Il a trouvé que dans tous les spectres de l'étincelle plusieurs raies se retrouvent dans tous les cas, quelle que soit la nature des électrodes, mais que l'intensité de ces raies varie suivant le métal employé. Ces raies appartenant au

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XIV, XXX et XXXI.

spectre de l'air furent étudiées par M. Hemsalech (¹), qui a observé que l'influence des électrodes sur les raies de l'air est sélective, c'est-à-dire qu'avec les différents métaux la variation de l'intensité n'est pas la même pour toutes les raies.

Voici, par exemple, un Tableau de variation d'intensité de trois raies de l'air, suivant que les électrodes sont en Al, en Sn ou en Bi :

λ.	Al.	Sn.	Bi (²).
4705,4	8	5	10
4699,2	8	4	0
4661,8	0	3	1

Dans ce Tableau, la première colonne verticale représente les longueurs d'ondes en unités Armstrong, les chiffres des trois colonnes suivantes correspondent aux intensités relatives des raies considérées, les électrodes étant successivement en aluminium, en étain et en bismuth. On voit que les variations d'intensité des raies n'obéissent pas à une loi simple, mais l'influence sélective des électrodes en ressort d'une façon indiscutable. Les caractères de la décharge électrique ne dépendent donc pas seulement de la nature du diélectrique qui sépare les conducteurs chargés, mais aussi de la nature du métal des électrodes.

7. *Constitution de l'étincelle électrique.* — Feddersen a étudié l'étincelle électrique au point de vue de sa constitution (³). La méthode employée par Feddersen était celle du miroir tournant de Wheatstone. Grâce à ce procédé, Feddersen a pu établir la possibilité de trois

(¹) *Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles.* Paris, Hermann, 1901.

(²) *Loc. cit.*, p. 117.

(³) *Pogg. Ann.*, t. CIII, 1857 et *Ann de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LXIX, 1863.

modes de décharges en fonction de la longueur, de la capacité et de la résistance du circuit. Ces trois modes sont les suivants : la décharge continue, la décharge intermittente et la décharge oscillante.

1° La décharge continue est celle où la charge d'un plateau condensateur s'écoule en entier sur l'autre par l'étincelle sans que celle-ci soit interrompue une seule fois. Pendant toute la durée d'une décharge continue, les pôles ne changent pas de signe.

2° La décharge intermittente se distingue de la précédente en ce que la charge d'une capacité ne s'écoule pas en entier avec une seule étincelle. La décharge intermittente est une série d'étincelles successives partant toutes du même pôle.

3° Dans la décharge oscillante, le courant électrique parcourt l'intervalle entre les électrodes alternativement dans les deux sens, ce qui détermine une émission alternative de la vapeur métallique luminescente par chacune des électrodes.

Feddersen a remarqué, en outre, que toute étincelle, quel que soit le mode de la décharge, est constituée par une *étincelle partielle* très fine et par une traînée de particules incandescentes projetées par les électrodes.

Lorsqu'une étincelle verticale est observée dans un miroir tournant, également vertical, l'*étincelle partielle* se dessine en ligne droite verticale et très fine. « C'est cette étincelle, dit Feddersen, qui établit la continuité du circuit et, à partir de cet instant, la marche ondulatoire de la décharge s'établit régulièrement [1]. »

Quant aux projections incandescentes qui suivent cette première phase de la décharge, leurs images dans le miroir tournant ressemblent à une série de flammes courbées dont la convexité est tournée vers le pôle vers lequel les parti-

(1) *Loc. cit.*, p. 193.

cules sont lancées. D'après cet aspect de l'étincelle, Feddersen pense que « les particules métalliques lancées par les électrodes ne prennent plus part, dès qu'elles sont détachées, au mouvement électrique et qu'elles suivent la direction du mouvement qu'elles reçoivent en se détachant, soit que cette direction soit celle du mouvement de l'électricité déterminé par la première étincelle partielle, soit que ces deux directions ne coïncident pas (¹) ».

Il résulte de ces expériences, d'après Feddersen, que le courant électrique dans l'étincelle n'est pas un courant de convection et que le mouvement des particules métalliques n'est qu'un phénomène secondaire accompagnant la décharge électrique.

Nous verrons dans la suite que dans des conditions déterminées l'étincelle peut être complètement débarrassée de son auréole de vapeur métallique, à laquelle on pourra imprimer artificiellement une direction autre que celle du courant électrique.

La première *étincelle partielle* ou le *trait lumineux* de la décharge électrique et les projections métalliques des électrodes ou l'*auréole* de l'étincelle furent étudiés par MM. Schuster et Hemsalech, qui ont démontré que ces deux phases de l'étincelle se distinguent entre elles d'une façon essentielle au point de vue spectroscopique, ainsi qu'au point de vue de leur rôle dans la décharge électrique.

En outre, les expériences récentes de M. Hemsalech prouvent que l'étincelle intermittente ne se distingue de l'étincelle oscillante qu'en ce que la première est une série d'étincelles oscillantes de courte durée. Il n'y aurait donc que deux ordres de décharge : décharge continue et décharge oscillante.

8. La méthode employée par MM. Schuster et Hemsa-

(¹) *Loc. cit.*, p. 188.

lech est plus sensible que celle de Feddersen et elle leur a permis de faire une véritable analyse de l'étincelle électrique au point de vue de sa structure (¹). L'image d'une étincelle ou de son spectre est projetée sur une pellicule sensible tournant avec une grande vitesse. La vitesse linéaire de la pellicule étant de 100^m par seconde, les raies du spectre se dessinent d'une façon inégale selon qu'elles proviennent de l'air ou de la vapeur métallique incandescente. Les raies de l'air restent rectilignes mais élargies, tandis que les raies métalliques s'incurvent, d'où MM. Schuster et Hemsalech concluent que les particules métalliques sont projetées des électrodes avec une vitesse mesurable. Leur vitesse est d'autant plus grande que le poids atomique du métal employé est plus faible.

En outre, sur les photographies obtenues par le même procédé, mais sans interposition du prisme, on aperçoit une ligne droite joignant les pôles, visibles sur la photographie, et une série de lignes courbes partant d'un pôle sans arriver sur l'autre. La ligne droite est due au trait lumineux de l'étincelle, et les lignes courbes à l'auréole. En comparant ces photographies aux précédentes, les auteurs concluent que « la décharge initiale donne le spectre du gaz et que les oscillations qui ont lieu dans l'auréole donnent le spectre du métal ». D'après M. Hemsalech, l'étincelle électrique se produit de la manière suivante : la couche d'air entre les deux électrodes est d'abord percée par la décharge initiale; ensuite l'air qui se trouve dans le voisinage immédiat du chemin parcouru par la décharge est rendu incandescent : c'est le *trait lumineux*. Mais, immédiatement après, l'espace compris entre les deux électrodes se remplit de la vapeur métallique produite et entraînée par la décharge initiale : c'est

(¹) *Philosoph. Transact.*, t. CXCIII, 1899; HEMSALECH, *Thèse de l'Univ. de Paris*, 1901 et *Journ. de Phys.*, février 1902.

l'*auréole*. M. Hemsalech suppose que ce « flux de la vapeur métallique est probablement dû en partie à l'état de raréfaction de l'espace entre les électrodes, état causé par la décharge initiale ».

Dans l'explication du trait lumineux M. Hemsalech admet donc que l'incandescence de l'air entre les électrodes est due à la haute température provoquée par le passage de l'électricité à travers la couche d'air. Ce serait un phénomène comparable à l'incandescence d'un fil fin conducteur traversé par un courant. Cette explication nous paraît inadmissible parce que, d'abord, les corps incandescents ne fournissent jamais un spectre de raies, mais toujours un spectre continu; ensuite la luminescence des gaz provoquée par des oscillations électriques peut ne pas être accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. En outre, comme nous avons signalé au n° 3, la vapeur du mercure bouillant dans le vide est luminescente, et pourtant sa température est inférieure à celle des corps incandescents. Il faut donc admettre que l'effet thermique de l'étincelle est corrélatif à l'effet lumineux sans en être la cause.

Quoi qu'il en soit, la différence entre le trait lumineux et l'auréole de l'étincelle est établie d'une façon évidente par les expériences de MM. Schuster et Hemsalech. Les particularités de l'auréole ressortent davantage dans une étincelle oscillante.

9. Lorsqu'une self-induction est intercalée dans le secondaire d'une bobine d'induction, les oscillations de l'étincelle deviennent régulières, mais elle est toujours constituée par un trait lumineux et une auréole. Cependant, le trait lumineux de la décharge initiale devient très pâle, tandis que l'auréole gagne en clarté; ensuite, la vapeur métallique remplit tout l'espace entre les deux électrodes, et l'on ne voit au spectroscope que les raies métalliques. L'étincelle oscillante ne fournit donc pas de

spectre de l'air. Si nous examinons une photographie d'une décharge oscillante de M. Hemsalech (*fig.* 3), nou[s]

Fig. 3.



constaterons d'abord que le trait lumineux, rectiligne, joint les deux pôles comme si tous ses points étaient devenus lumineux au même moment. Ce trait ne se produit qu'une seule fois pendant une décharge. Les oscillations suivantes ont lieu dans l'auréole et la constituent. Elles sont de plus en plus espacées, et d'après l'allure de chaque trait on peut conclure que la vitesse initiale des particules lancées par les électrodes est telle que le temps qu'elles mettraient à parcourir l'espace entre les deux électrodes serait égal à l'intervalle qui sépare deux oscillations consécutives. En effet, la partie initiale de chaque trait est rectiligne et, si on la prolongeait jusqu'au pôle opposé, on arriverait au point de départ du trait suivant. On peut en conclure que le courant électrique dans l'auréole est un courant alternatif de convection.

Il résulte donc du travail de MM. Schuster et Hemsalech, que le trait lumineux est la phase initiale de la décharge, tandis que l'auréole se forme à la suite de ce premier phénomène et lorsque les propriétés du gaz en sont profondément altérées. Dans toutes les recherches sur l'étincelle électrique, où l'on n'emploie pas le procédé de Feddersen ni celui de MM. Schuster et Hemsalech, le trait lumineux est entièrement masqué par l'auréole, de sorte qu'on considère en général la décharge disruptive comme un courant de convection.

M. Schuster ([1]) et M. Giesel ([2]), chacun de son côté, ont proposé une théorie électrolytique de la décharge électrique. Dans la théorie nouvelle de J.-J. Thomson, ce sont les ions différents de ceux de l'électrolyse qui transportent le courant électrique dans les deux sens. Cette dernière théorie est basée sur les faits observés dans les tubes évacués et dans les gaz ionisés par les différentes radiations. Ces recherches ont commencé par les brillantes expériences de Hittorf.

10. Hittorf ([3]) a continué les expériences de Faraday sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés. Il a étudié la conductibilité des gaz sous des pressions différentes et il a constaté que leur résistance diminue d'abord, passe par un minimum au voisinage de 1^{mm} de mercure, pour commencer à croître ensuite indéfiniment. Il a constaté ensuite qu'à des pressions très basses un espace obscur se forme autour de la cathode (espace obscur de Hittorf), qui oppose une résistance très forte à la décharge, et que le gaz, traversé par une décharge, laisse passer le courant d'une pile. Il a observé en outre les mouvements de la matière dans les tubes à gaz raréfié et il a supposé que la décharge est accompagnée d'un transport des particules gazeuses du pôle positif vers le pôle négatif. Ce mouvement des particules est empêché dans l'espace obscur entourant la cathode, ce qui augmente la résistance du tube.

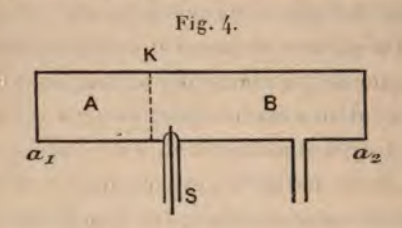
Cette découverte a servi de point de départ aux travaux de Goldstein et de Crookes qui ont découvert et étudié les rayons cathodiques. Ces rayons matériels qui prennent naissance sur la cathode repoussent le flux gazeux anodique, ce qui rend la décharge plus difficile, et, lorsque l'anode est introduite dans l'espace obscur, la décharge ne passe plus.

([1]) *Proc. R. soc. of. London*, 1890.
([2]) *Wied. Annal.*, 1889.
([3]) *Pogg. Annal.*, t. CXIX, 1863; t. CXXXIV, 1869.

Mes expériences, ainsi que celles de M. E. Salles ([1]), ont démontré que le flux anodique est repoussé par les rayons cathodiques, comme par un souffle dont l'énergie cinétique est supérieure à celle du flux anodique.

Les expériences récentes de M. Schmidt ([2]) confirment ce résultat. Une ampoule est fermée avec deux anodes a_1 et a_2 (*fig.* 4); entre lesquelles, à une distance de 4^{cm} de a_1 et de 15^{cm} de a_2, se trouve une cathode k en toile métallique. Les rayons-canaux produits par a_1 pénètrent dans l'espace obscur du compartiment B, et les rayons-canaux produits par a_2 pénètrent dans A. Il s'ensuit que

Fig. 4.



'espace où se trouve la sonde s, et qui est obscur lorsque l'anode a_1 est supprimée, devient lumineux; la *chute cathodique* devient faible et la résistance du tube diminue d'une façon considérable. La matière des rayons-canaux alimente les deux espaces obscurs des deux côtés de la cathode et y détruit le vide qui s'y forme grâce à la répulsion du flux anodique par les rayons cathodiques.

Il résulte de ces expériences que la résistance de l'espace obscur de Hittorf est due à l'absence dans cette région de particules matérielles qui en sont chassées par les rayons cathodiques. L'intérêt pour les phénomènes de la décharge électrique dans les gaz raréfiés excité par les expériences de Hittorf a fait abandonner les investigations de l'étincelle électrique dont les spectroscopistes seuls

---

([1]) *Comptes rendus*, 1903.

([2]) *Drud. Ann.*, t. XII, 1903, p. 622.

continuaient à s'occuper, mais uniquement dans le but d'étudier les spectres de divers éléments. De cette façon, dans l'intervalle de plus de 30 ans qui sépare les expériences de Feddersen de celles de MM. Schuster et Hemsalech, rien n'a été fait au sujet de cette question, et les résultats obtenus par ces derniers n'ont pas empêché d'envisager la décharge électrique au seul point de vue de la convection électrique grâce à certaines apparences observées dans les tubes évacués. C'est ainsi que M. J.-J. Thomson, en discutant les expériences de MM. Schuster et Hemsalech au point de vue de la théorie des ions ([1]), ne s'occupe que des phénomènes observés dans l'auréole de l'étincelle et n'attache aucune importance au trait lumineux qui est pourtant la phase principale de la décharge.

11. Les phénomènes mécaniques au sein d'un gaz sous l'influence des forces électriques furent étudiés par M. Bichat ([2]), qui a constaté qu'à des conditions déterminées le mouvement d'une pointe suspendue librement commence à partir d'une certaine valeur de différence de potentiel, qui est constante pour ces conditions et qu'il a appelée *potentiel du départ*. Le potentiel du départ est fonction du signe de la charge électrique, du diamètre de la pointe, de la nature du gaz et de sa pression. C'est ainsi que le fil métallique du *tourniquet électrique* de M. Bichat étant de $0^{mm},05$, le potentiel du départ pour la charge positive est de 69 unités C. G. S. quelle que soit la nature du métal employé ; il est de 63 unités pour la charge négative, lorsque le fil est en platine ou en or, ou bien en métal oxydable, recouvert d'oxyde. Le potentiel du départ d'une pointe chargée négativement et non recouverte d'oxyde est inférieur à la constante indiquée ci-dessus, et varie suivant la nature du métal de la pointe. Mais lorsque le tourniquet

([1]) J.-J. Thomson, *Conduct. of. electr. through gases*, p. 396.
([2]) *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6e série, t. XII.

entre en mouvement, le fil s'oxyde et le potentiel monte pour atteindre sa limite qui est, dans le cas considéré, de 63 unités. Ainsi le *vent électrique* produit par un conducteur chargé négativement est accompagné d'une réaction chimique. Nous reviendrons ultérieurement (36) sur cette question à propos de quelques phénomènes qui se manifestent sur la cathode.

12. *La théorie corpusculaire des ions.* — Les mouvements au sein des gaz produits par des forces électriques ainsi que l'ensemble des phénomènes observés dans des tubes évacués ont suggéré la théorie balistique de la décharge électrique. Tout d'abord, c'est l'hypothèse électrolytique qui s'est imposée; les expériences de M. Crookes sur la décomposition de l'acide chlorhydrique dans un tube de Plücker, et les expériences de M. J.-J. Thomson sur l'électrolyse de la vapeur d'eau par une étincelle semblaient avoir donné raison à cette hypothèse. Le terme *ion* fut appliqué aux particules du gaz parcouru par un courant.

Mais la découverte des rayons X et l'étude des propriétés des gaz influencés par ces rayons, ont démontré que les gaz traversés par les rayons X, par les rayons ultra-violets ainsi que par une étincelle, possèdent les mêmes propriétés électriques. En même temps, on a constaté que les phénomènes *actino-électriques* ne sont presque jamais accompagnés d'une décomposition chimique des molécules du gaz. Il en est résulté que l'ionisation des gaz par ces agents n'est pas un phénomène analogue à une électrolyse liquide.

Une nouvelle théorie fut créée qui explique tous les phénomènes électriques dans les gaz ainsi que les propriétés des rayons cathodiques et des rayons α et β des substances radioactives. Cette théorie nous intéresse particulièrement parce que c'est la seule qui puisse expliquer certaines particularités de l'étincelle électrique, no

tamment son auréole, et l'influence de certaines radiations qui favorisent la décharge électrique dans les gaz. Mais elle ne fournit aucun éclaircissement au sujet du trait lumineux de l'étincelle, qui est la phase principale de la décharge.

Le point de départ de cette théorie est la découverte du *corpuscule* par M. J.-J. Thomson, dont le rapport $\frac{e}{m}$ est 1 000 fois plus grand que celui d'un ion d'hydrogène dans l'électrolyse liquide. Les expériences de Zeemann ont fourni la même valeur pour l'électron de Lorentz. Cette concordance remarquable constitue une preuve de l'existence réelle de quelque chose, soit de l'électron, soit du corpuscule, qui est mille fois plus petit que la plus petite unité de matière, réputée jusqu'à présent indestructible.

M. J.-J. Thomson considérait d'abord le corpuscule comme une petite fraction de l'atome, d'essence matérielle (1). Mais il a changé d'opinion et il suppose actuellement que le corpuscule est l'unité naturelle et indestructible du fluide électrique, dont les propriétés sont différentes de celles de la matière ordinaire. En effet, dans le Rapport présenté au Congrès international de Physique, il dit : « L'étude du passage de l'électricité à travers les gaz conduit à reconnaître la possibilité de l'existence d'un nouvel état de la matière, qui ressemble aux trois autres états, solide, liquide et gazeux, en ce sens qu'il est constitué par un grand nombre de petites particules identiques, que nous appellerons *corpuscules*, mais qui diffère de la matière ordinaire, où les molécules ont des masses variables avec la nature de la substance, en ce que les corpuscules ont une masse invariable, de quelque substance qu'ils proviennent, et de quelque manière qu'on

(1) J.-J. THOMSON, *La décharge électrique dans les gaz raréfiés*, trad. par M. Barbillon, 1900.

les ait produits, cette masse étant le millième environ de celle d'un atome d'hydrogène. Chacun de ces corpuscules porte une charge d'électricité négative. Il semble que ce soit toujours l'électricité négative que l'on trouve associée à la matière dans cet état, l'électricité positive semblant toujours s'attacher à la matière ordinaire » ([1]).

Mais, dans son dernier livre récemment paru, le corpuscule prend une autre signification physique : « The *electric fluid,* dit notamment M. J.-J. Thomson ([2]) corresponds to an assemblage of corpuscles, negative electrification consisting of a collection of these corpuscles : the transference of electrification from place to place being a movement of corpuscles from the place where there is a gain of positive electrification to the place where there is a gain of negative. Thus a positively electrified body is one which has been deprived of some corpuscles. »

De cette façon, le corpuscule est l'atome du fluide électrique, et la matière dans l'état neutre est une combinaison de la matière inerte avec les corpuscules de l'électricité. Une répulsion s'exerce entre les corpuscules, qui est équilibrée par l'attraction existante entre ces derniers et la matière.

L'ensemble des corpuscules dans un corps donné obéit, d'après J.-J. Thomson, aux lois de la théorie cinétique des gaz. C'est une sorte de gaz parfait, remplissant sous une pression, qui dépend de la nature du corps considéré, le volume occupé par ce corps. Abandonné à ses propres forces intérieures, le fluide électrique ne se manifeste par aucune action extérieure, mais, lorsqu'on chauffe le corps, l'énergie cinétique des corpuscules augmente, et, quand elle dépasse une certaine valeur, les corpuscules peuvent sortir dans le gaz ambiant, en y produisant une ionisation

---

([1]) *Rapports présentés au Congrès international de Physique* t. III, 1900, p. 139.

([2]) *Conduct. of electr. through gases.* Cambridge, 1903, p. 131.

avec excès de charge négative. En même temps, le corps peut subir des modifications physiques et chimiques.

En effet, imaginons-nous une molécule constituée par deux atomes : A élément positif et B négatif. Sous l'influence de la température, l'énergie des corpuscules croît, dépasse une certaine valeur, et la force d'attraction qui les retenait dans l'atome ne suffisant plus, ils lâchent d'abord l'élément négatif, qui perd ainsi sa charge négative. L'attraction qui existait entre A et B en vertu de la différence de leur état électrique diminue, et la molécule se scinde. Les corpuscules libres peuvent s'unir avec l'atome A, le lâcher ensuite pour revenir vers B, et ainsi de suite. A chaque ensemble de conditions données correspondra un état d'équilibre, pour lequel le nombre de molécules brisées par unité de temps sera égal au nombre de recombinaisons. Les conditions de cet état d'équilibre doivent dépendre de la facilité avec laquelle les atomes A et B se combinent avec les corpuscules, de la force de leur liaison et de la température absolue du corps.

13. Lorsque les corpuscules libres se meuvent dans le gaz avec une certaine vitesse, il peut en résulter une ionisation de ce gaz. Les molécules neutres, sous le choc des corpuscules, perdent leurs corpuscules. Des quantités égales d'électricité positive et d'électricité négative sont libérées au sein du gaz, distribuées sur les ions des deux signes. Les ions positifs sont des molécules privées de leurs corpuscules, et les ions négatifs sont ces corpuscules libres. Ces ions élémentaires servent de noyaux de condensation aux molécules neutres qui sont attirées par les ions des deux espèces, en formant des groupements plus compliqués. C'est par l'intermédiaire de ces ions simples ou complexes que la charge électrique d'un conducteur se trouvant entouré de gaz ionisé est transportée sur tous les corps voisins.

La décharge électrique dans les gaz raréfiés, l'effluve et

l'étincelle ne seraient que des aspects différents du même phénomène de transport de l'électricité d'un conducteur à l'autre au moyen des ions de deux signes.

Nous allons examiner brièvement les faits qui ont servi de base à cette hypothèse, et son application à la théorie de la décharge électrique.

14. La notion du corpuscule est née de l'étude des rayons cathodiques. M. J. Perrin ([1]) a établi que les rayons cathodiques portent une charge négative. M. J.-J. Thomson ([2]) a modifié la méthode de M. Perrin en faisant pénétrer dans un cylindre de Faraday un faisceau de rayons cathodiques déviés par l'aimant. Ce cylindre, protégé par un cylindre extérieur en communication avec le sol, portait en outre une soudure fer-cuivre d'une pince thermo-électrique. Un électromètre mesurait la charge négative reçue par le cylindre intérieur. Soit N le nombre de particules matérielles entrées dans ce cylindre, e la charge électrique et m la masse de chacune d'elles; Q la quantité d'électricité recueillie dans le cylindre; w le travail correspondant à la quantité de chaleur développée dans la soudure; v la vitesse des rayons cathodiques. On a deux relations suivantes :

$$(1) \qquad Ne = Q,$$

$$(2) \qquad \frac{1}{2} N m v^2 = w.$$

En outre, H étant le champ magnétique et ρ le rayon de courbure de la trajectoire des rayons cathodiques déviés,

$$(3) \qquad H\rho = \frac{mv}{e}.$$

([1]) Perrin, *Comptes rendus*, 1895, et Perrin, *Rayons cathodiques et rayons de Röntgen*, Thèse, Paris, 1896.

([2]) *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. IX, 1897.

De ces trois équations on déduit

$$(4)\qquad \frac{m}{e} = \frac{1}{2}\,Q\,\frac{H^2\rho^2}{w}$$

et

$$(5)\qquad v = \frac{2w}{QH\rho}.$$

Les relations (4) et (5) déterminent les valeurs de $\frac{m}{e}$ et de v. D'après les expériences de M. Thomson $\frac{m}{e} = 10^{-7}$ et $v = 1,66 \times 10^9$.

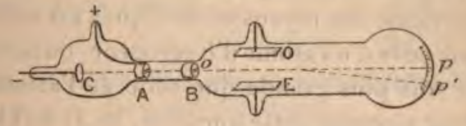
Ainsi v est environ 20 fois plus petit que la vitesse de la lumière.

De la valeur $\frac{m}{e}$ on déduit $\frac{e}{m} = 10^7$, qui est mille fois plus grand que le rapport analogue pour l'hydrogène dans l'électrolyse.

Une autre méthode (¹), qu'on peut appeler *méthode de zéro*, fournit un moyen de mesurer directement la vitesse des rayons cathodiques.

Un faisceau de rayons cathodiques OP (*fig.* 5), passés

Fig. 5.



à travers deux fentes A et B perpendiculaires entre elles, est soumis à l'action simultanée d'un champ magnétique et d'un champ électrostatique antagonistes. L'immobilité de la tache fluorescente sur la paroi pp' indique que les deux actions sont égales entre elles. Dans ces conditions, Y étant le champ électrostatique et H le champ magné-

(¹) J.-J. Thomson, *Philos. Mag.*, t. XLIV, 1897, p. 293, et *Cond. of electr. through gases*, p. 91.

tique, on a $Ye = Hev$, d'où

$$v = \frac{Y}{H}.$$

D'un autre côté, lorsque les rayons cathodiques sont soumis seulement à l'action du champ magnétique, on a

$$\frac{mv}{e} = H\rho.$$

D'après le déplacement pp' de la tache fluorescente et en connaissant la longueur Bp, on calcule facilement ρ.

Les expériences exécutées dans ces conditions dans l'air, dans l'hydrogène et dans l'acide carbonique ont fourni les mêmes valeurs de $\frac{e}{m}$ et de v :

$$\frac{e}{m} = 7,7 \times 10^6 \quad \text{et} \quad v = 3 \times 10^9.$$

15. *Mesure de e en valeur absolue.* — Le rapport $\frac{e}{m}$ une fois déterminé, une question se posait : quelle est la raison de la différence entre ce rapport et le rapport analogue de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse? Deux solutions pouvaient se présenter, à savoir : ou la masse d'une particule des rayons cathodiques est mille fois plus petite que celle d'un atome d'hydrogène, ou bien sa charge est mille fois plus grande que celle de l'atome d'hydrogène. Pour résoudre cette question, M. J.-J. Thomson (¹) a fait une série d'expériences, d'après la méthode inventée par M. C.-T.-R. Wilson, et dont le but était de mesurer e. M. Wilson a trouvé qu'en faisant détendre le gaz ionisé (²) et saturé de vapeur d'eau, celle-ci se condense seulement sur les ions négatifs si le rapport du volume final du gaz à son volume initial est entre 1,25 et 1,31. En mesurant

(¹) J.-J. Thomson, *Philos. Mag.*, t. XLVI, 1898, t. XLVIII, 1899 et J.-J. Thomson, *loc. cit.*, p. 121.

(²) Langevin, *Recherches sur les gaz ionisés*, Paris, 1902.

a vitesse avec laquelle descend le petit nuage formé dans ces conditions, en déterminant son poids et sa charge électrique, M. J.-J. Thomson détermine le nombre d'ions négatifs entraînés par le nuage et leur charge électrique totale, d'où par simple division se déduit la charge d'un seul ion négatif.

Quelle que soit la source d'émission des rayons cathodiques et la méthode employée pour la mesure du rapport $\frac{e}{m}$, sa valeur reste constante aux erreurs d'expériences près, comme on peut voir d'après le Tableau ci-dessous emprunté au travail de M. J.-J. Thomson :

I. *Rayons cathodiques de Crookes :*

	$\left(\frac{e}{m}\right)$.
1re méthode de J.-J. Thomson.....	$1,17 \times 10^7$
2e » » »	$7,7 \times 10^6$
Kauffmann........................	$1,86 \times 10^7$
Simon............................	$1,865 \times 10^7$
Wiechert.........................	$1,55 \times 10^7$
	$1,01 \times 10^7$

II. *Rayons de Lenard :*

1re méthode de Lenard...............	$6,39 \times 10^6$
2e » »	$6,8 \times 10^6$

III. *Rayons cathodiques des métaux sous l'action des radiations ultra-violettes :*

J.-J. Thomson........................	$7,6 \times 10^6$
Lenard...............................	$1,15 \times 10^7$

IV. *Émission des métaux incandescents :*

J.-J. Thomson........................	$8,7 \times 10^6$

V. *Rayons β du radium :*

H. Becquerel.........................	7×10^7

En expérimentant de la sorte, M. Thomson a trouvé

$$e = 3,4 \times 10^{-10} \text{ unités électrostatiques.}$$

Or, d'après les expériences de M. Townsend, un atome d'hydrogène dans l'électrolyse porte une charge

$$E = 3,1 \times 10^{-10} \text{ unités.}$$

L'accord est tout à fait surprenant, et il prouve que la masse d'une particule des rayons cathodiques est mille fois plus petite que celle d'un atome d'hydrogène. C'est cette particule qui a reçu le nom de *corpuscule*.

16. Les rayons cathodiques, les rayons X et autres agents capables de rendre les gaz conducteurs y produisent une libération de quantités égales d'électricité positive et négative. D'après la théorie de M. J.-J. Thomson, ces agents ont pour effet de mettre en liberté une partie des corpuscules que contiennent les molécules neutres. Comme cela a été dit, les corpuscules constituent les ions négatifs et les molécules qui les ont perdus, les ions positifs. Des molécules neutres attirées par ces ions les entourent, mais le nombre de molécules qui peuvent former un groupe avec un ion est limité par la force d'attraction de celui-ci. D'après M. Langevin [1] ce nombre doit être inférieur à 7, de sorte qu'un ion élémentaire ne peut être entouré que d'une seule couche de molécules neutres.

Étant donné que le centre négatif est un corpuscule, tandis que le centre positif est un atome de matière, les ions négatifs seront toujours plus petits que les ions positifs formés dans les mêmes conditions, par suite, leur mobilité est différente. La différence de vitesse que possèdent les ions positifs et négatifs d'un gaz, ionisé par les rayons X, soumis à un champ électrique, fut découverte en 1898 par M. Zeleny [2], qui a trouvé que les ions négatifs ont une vitesse supérieure à celle des ions positifs. Si v_1 est la vitesse des premiers et v_2 la vitesse des seconds, le rap-

(1) LANGEVIN, *Recherches sur les gaz ionisés*, 1902, p. 45.
(2) *Philosoph. Mag.*, XLVI, 1898.

port $\frac{v_1}{v_2}$ est sensiblement le même pour l'air, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; il est voisin de 1,25. La vitesse absolue pour les mêmes conditions de température et de pression est proportionnelle au champ. Soit X la valeur du champ, établi au sein d'un gaz, on a $v_1 = K_1 X$ et $v_2 = K_2 X$. Les coefficients K_1 et K_2 sont des coefficients de *mobilité* des ions.

17. M. C.-T.-R. Wilson (¹) a trouvé que les métaux fournissent des noyaux de condensation pour la vapeur d'eau dans un gaz soumis à une détente brusque. M. Wilson range les métaux d'après leur pouvoir ionisant dans le même ordre qu'on peut les ranger d'après leur pouvoir d'impressionner les plaques photographiques. L'écrasement des gouttes qui tombent sur une surface a le même effet ionisant; les bulles d'air passant sous une pression à travers une couche d'eau sont ionisées; et, en général, « toute action mécanique sur la surface d'un grand nombre de substances, dit M. J.-J. Thomson (²), est accompagnée d'une production d'ions dans le gaz ambiant : l'explication la plus naturelle de ce fait est qu'une mince couche de gaz ionisé adhère toujours à la surface de ces corps et que cette couche se détache sous l'action de toute cause mécanique ». C'est la couche double de Helmholtz sous un aspect plus tangible. En effet, le gaz ionisé est un gaz où, sous l'influence d'une cause quelconque, sont libérées des quantités égales d'électricité de deux signes portées par des ions. La charge électrique totale d'un gaz ionisé est nulle. Il y a donc dans la couche de gaz ionisé entourant chaque corps des quantités égales d'électricité de deux signes. Toute cause mécanique est capable d'arracher cette enveloppe ionisée, et les ions mis ainsi en liberté se dissipent dans le gaz am-

(¹) *Philos. Transact.*, 1899.
(²) J.-J. THOMSON, *Loc. cit.*, 1903, p. 142

biant en le rendant plus ou moins conducteur d'électricité.

Il est beaucoup plus difficile de détacher cette couche par une force électrique. En effet, la charge d'un ion e, le plus voisin de la surface métallique considérée, y produit par induction une charge égale et de signe contraire. La force attractive qui en résulte est $\frac{e}{4r^2}$ si r est la distance entre cet ion et la surface du métal. Or, pour qu'une force électrique externe f puisse le détacher, il faut qu'on ait

$$f > \frac{e}{4r^2}.$$

Mais $e = 3,4 \times 10^{-10}$, et, si nous admettons $r = \frac{1}{3} \times 10^{-6}$ qui est la distance moyenne entre les molécules d'après la théorie cinétique des gaz, nous aurons

$$f > 765 \text{ unités électrostatiques,}$$

c'est-à-dire que le champ doit être supérieur à

$$765 \times 300 = 2,295 \times 10^5 \text{ volts par centimètre.}$$

M. F. Earhart (¹) a réussi à obtenir des étincelles dont la longueur était de l'ordre de grandeur des ondes lumineuses. D'après la formule ci-dessus, on peut calculer la différence de potentiel critique par laquelle la décharge devrait passer parce que les ions de la couche double détachée des électrodes auraient servi de véhicules à l'énergie électrique.

En effet, supposons que la distance explosive soit égale à 3×10^{-5}. Le potentiel critique aura pour valeur

$$V = 229500 \times 3 \times 10^{-5} = 6,88 \text{ volts.}$$

L'expérience a fourni à M. Earhart, pour cette dis-

(¹) *Philos. Mag.*, 2ᵉ série, t. I, 1901.

tance explosive, une valeur de différence de potentiel V = 32 volts. L'écart est sensible. Mais, si nous calculons d'après cette donnée expérimentale la distance r de la surface métallique à l'ion le plus proche, nous aurons

$$\frac{V}{300 \times d} = \frac{e}{4r^2},$$

où d est la distance explosive, e la charge d'un ion,

$$r = \sqrt{\frac{e\,d \times 300}{4V}}$$

$$= \left(\frac{3 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^{-5} \times 300}{4 \times 32}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,15 \times 10^{-6} \text{ centimètres.}$$

Cette valeur est plus de deux fois moindre que celle donnée par la théorie cinétique des gaz pour la distance moyenne entre les molécules gazeuses. Il faut donc supposer que la couche du gaz ionisé adhérente à la surface métallique est plus dense que le reste du gaz ambiant.

M. Earhart a trouvé, en outre, que, pour les distances explosives inférieures à 1×10^{-4} centimètres, l'influence de la pression du gaz diminue d'une façon remarquable, de telle sorte que, pour une distance de l'ordre de 1×10^{-5} centimètres, la différence de potentiel critique est à peu près la même pour les écarts de pression variant de 15^{cm} à 3^{at} (1). Cela prouve que, pour ces distances explosives, toute la résistance du gaz est réduite à la résistance de la couche double adhérente aux deux électrodes.

M. Bouty (2) a trouvé, de son côté, que la couche gazeuse adhérente aux parois du ballon se trouvant entre les plateaux d'un condensateur plat influe sur la différence de potentiel explosif. M. Bouty a constaté, en outre, que l'influence de cette couche varie suivant la

(1) EARHART, *loc. cit.*

(2) E. BOUTY, *Bull. de la Soc. de Phys.*, 1903, p. 116 et suiv.

nature du gaz, sa pression et la nature de la substance à laquelle adhère la couche.

18. Il y a donc à considérer, dans une décharge, deux cas différents selon que la résistance de la couche adhérente aux électrodes est prédominante dans la résistance totale, ce qui a lieu pour les très petites distances explosives, ou que cette résistance constitue une faible partie de la résistance totale, c'est le cas le plus général.

Dans ce dernier cas, comme cela a été dit au numéro précédent, le champ créé par la différence de potentiel explosif ne suffit plus pour détacher de la surface des électrodes la couche adjacente du gaz ionisé. En effet, M. Earhart a trouvé que la distance explosive étant de $0^{mm},1$, la différence de potentiel nécessaire à l'étincelle sous la pression atmosphérique est de 1000 volts. L'intensité du champ est donc $\frac{1000}{300 \times 10^{-2}} = \frac{1}{3} \times 10^3$ unités électrostatiques. Mais, en supposant la distance r d'un ion à la surface de l'électrode $= 0,15 \times 10^{-6}$, le champ minimum capable de le détacher de cette surface est

$$f = \frac{e}{4r^2} = \frac{3,4 \times 10^{-10}}{4 \times \overline{0,15}^2 \times 10^{-12}} = \frac{3,4 \times 10^3}{9} = \frac{1}{2,6} \times 10^3,$$

c'est-à-dire $f > \frac{1}{3} \times 10^3$. Ainsi donc, la distance explosive étant de $0^{mm},1$ ou plus grande, la décharge électrique ne s'effectue pas par l'intermédiaire des ions de la couche du gaz ionisé adhérent aux électrodes.

19. M. J.-J. Thomson suppose que les gaz en général contiennent toujours une certaine quantité d'ions libres ou de corpuscules. Lorsqu'on établit une différence de potentiel entre deux conducteurs séparés par une couche gazeuse, les ions positifs se dirigeront vers le pôle négatif et les ions négatifs vers le pôle positif. Ce courant invisible durera un temps fini, si le système en question est à l'abri de toute cause extérieure d'ioni-

sation. Sa limite est déterminée par la neutralisation de tous les ions transportés sur les deux pôles. Pour que le courant puisse durer, il faut que les ions en mouvement soient capables de produire de nouveaux ions.

Soit X le champ, l le libre parcours moyen d'un ion, e sa charge; l'énergie cinétique acquise par cet ion au bout de sa course libre est Xel; lorsque cette énergie est suffisamment grande, certaines collisions donneront lieu à la production de nouveaux ions; soit $f(Xel)$ la quantité de collisions qui donneront des ions; elle est nulle lorsque aucun ion ne se produit. Si n est le nombre d'ions par centimètre cube et v leur vitesse moyenne, il se produira $\frac{nv}{l}$ collisions par unité de temps, et la quantité de nouveaux ions $\frac{nv}{l}f(Xel)$ par unité de temps et de volume. Certains ions dans leur rencontre se recombinent, de sorte qu'ils ne prennent plus part au transport du courant. Soit β la fraction des collisions qui auront pour effet ce résultat. Le nombre d'ions ainsi disparus dans l'unité de volume et par unité de temps sera $\frac{\beta nv}{l}$. La quantité d'ions libres sera donc $\frac{nv}{l}[f(Xel)-\beta]$.

Si, avant l'établissement du courant, u était la vitesse des ions, nu était leur nombre par unité de volume. Sous l'influence du champ électrique ce nombre subira une variation $\frac{d(nu)}{dx}$, et, en admettant que dans ce cas $u=v$, nous aurons

$$(1) \qquad \frac{d(nu)}{dx}=\frac{nu}{l}[f(Xel)-\beta],$$

soit

$$(2) \qquad \frac{f(Xel)}{l}=\alpha;$$

c'est la quantité d'ions que produit un ion sur un parcours égal à 1^{cm}.

Nous aurons

$$\frac{d}{dx}(nu) = nu\left(\alpha - \frac{\beta}{l}\right),$$

d'où

(3) $$nu = Ce^{\left(\alpha - \frac{\beta}{l}\right)x},$$

où $C = nu$, lorsque $x = 0$.

Lorsque le champ est suffisamment intense pour que les corpuscules puissent arriver sur l'anode sans se recombiner avec les ions positifs, $\beta = 0$ et

(4) $$nu = Ce^{\alpha x}.$$

C'est la quantité d'électricité négative qui traverse dans l'unité de temps l'unité de surface à une distance x de l'anode. M. Townsend a mesuré cette quantité pour des valeurs variées de différence de potentiel et de pression, et il a trouvé que α croît avec la pression, passe par un maximum et diminue ensuite. Ce maximum est d'autant plus grand que la différence de potentiel est plus élevée.

D'après la formule (2) α est fonction du libre parcours moyen l. Lorsque chaque collision donne lieu à la production d'ions nouveaux, $f(Xel) = 1$ et $\alpha = \frac{1}{l}$, c'est-à-dire que le nombre d'ions produits est égal à l'inverse du chemin moyen.

Or, on a pour le maximum de α

$$\frac{d\alpha}{dl} = 0$$

ou

$$\frac{f'(Xel)Xe}{l} - \frac{f(Xel)}{l^2} = 0,$$

$$(Xel)f'(Xel) = f(Xel),$$

d'où

$$Xel = \frac{f(Xel)}{f'(Xel)}.$$

Donc, α étant maximum, Xel est indépendant du produit Xl, c'est-à-dire que l est inversement proportionnel à X, et, comme l est aussi inversement proportionnel à la pression, la différence de potentiel explosif doit varier proportionnellement à la pression. On voit par ce qui vient d'être dit que la décharge, étant fonction de la pression, de la distance explosive et du parcours libre moyen des molécules, est indépendante de la température et de la nature des électrodes. Elle n'est donc pas un phénomène analogue à l'électrolyse. Elle ne dépend non plus de la substance des molécules, c'est leur parcours libre moyen qui intervient seul.

Ces vues théoriques, confirmées par beaucoup de faits expérimentaux, ne correspondent pas à quelques-uns des phénomènes observés et dont nous avions parlé précédemment. En effet, comme cela a été dit au n° 6, M. Hemsalech a trouvé que la nature du métal de l'électrode a une influence sur le spectre de lignes de l'air. L'intensité de ces raies varie beaucoup avec le métal qui constitue les électrodes; cette influence du métal sur les raies de l'air n'est pas la même pour toutes les raies : il y a des raies qui sont plus ou moins influencées que d'autres (1). Il y a donc un facteur en plus de ceux que la théorie des ions prévoit pour expliquer la décharge électrique par étincelle. Comme il y a beaucoup de raisons de supposer que la lumière de l'étincelle n'est pas un effet uniquement de la température (*voir* n° 8), le spectre de l'étincelle électrique doit être considéré comme un des caractères distinctifs de la décharge au même titre que la différence de potentiel explosif et la pression critique.

20. Il existe entre la pression du gaz, la distance explosive et la différence de potentiel minimum une relation intime. M. Paschen (2) a trouvé que pour une même diffé-

(1) Hemsalech, *loc. cit.*, p. 111.
(2) J.-J. Thomson, *loc. cit.*, p. 367.

rence de potentiel la distance explosive est inversement proportionnelle à la pression du gaz, c'est-à-dire

$$V = f(p\,d),$$

où p est la pression et d la distance explosive. Les investigations de M. Paschen ont porté sur les gaz : air, acide carbonique et hydrogène. Pour chacun d'eux le produit pd a une valeur particulière, mais constante dans les limites de pression étudiées par ce physicien, et qui variaient entre 10^{cm} et 75^{cm} de mercure.

D'un autre côté, M. Carr (¹), dans un travail récent, a démontré que le produit de la *pression critique* de la décharge par la *distance explosive critique* est constant. M. Carr appelle *pression critique* la pression pour laquelle la résistance d'un tube à gaz raréfié est minimum. On connaît, en effet, d'après les travaux de Hittorf, que la résistance d'un tube à gaz raréfié diminue avec la raréfaction jusqu'à une certaine limite, après laquelle elle croît avec la diminution de pression. M. Carr appelle cette limite de pression *pression critique*. Quant à la distance explosive critique, c'est la distance explosive correspondant au minimum de potentiel de décharge. Il existe, en effet, un minimum de potentiel de décharge pour les distances explosives supérieures à 10^{-4} cm. : en diminuant la distance explosive, le potentiel de décharge diminue selon la formule

$$V = a + bd \text{ (²)},$$

où a et b sont des constantes et d la distance explosive. Mais, à partir d'une certaine distance, variable avec la pression du gaz, le potentiel explosif recommence à croître. Cependant, comme nous avons vu ci-dessus (17), à des distances inférieures à 10^{-4} cm., le potentiel explosif

(¹) *Proc. R. S.*, t. LXXI, 1903.
(²) Baille, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1883.

décroît rapidement. Il y a donc une distance explosive critique supérieure à 10^{-4} cm., pour laquelle le potentiel de décharge est minimum. M. Carr a trouvé que le produit *pd* de cette distance critique par la pression critique est constant pour un gaz donné et variable d'un gaz à l'autre.

M. J.-J. Thomson a remarqué que le rapport du produit *pd* au chemin moyen des molécules gazeuses a la même valeur pour tous les gaz [1]. Il est égal à

$$\frac{pd}{l} = 1,3 \times 10^{-6},$$

aux erreurs d'expérience près.

Il en résulte, d'après M. J.-J. Thomson, que c'est la distance entre les molécules qui détermine l'individualité de chacun des gaz au point de vue des phénomènes électriques.

21. M. E. Bouty a démontré que la *cohésion diélectrique* des gaz est une propriété moléculaire indépendante de toutes les causes extérieures, si la quantité de gaz reste constante. Elle est mesurée par la constante b de la pression dans la valeur limite du champ critique [2] exprimé par la formule suivante :

$$y = A + bp.$$

Étant donné qu'il y a identité entre les différences de potentiel critique limites d'effluve et d'étincelle [3], la différence de potentiel explosive sera

$$V = yd = Ad + bpd.$$

M. J.-J. Thomson met cette formule sous la forme sui-

---

[1] J.-J. Thomson, *loc. cit.*, p. 369.
[2] *Bul. de la Soc. franç. de Phys.*, 1903, p. 124.
[3] *Ibid.*

vante (1) :

$$V = k + f\left(\frac{d}{l}\right),$$

où f exprime une fonction de la même forme pour tous les gaz.

La différence de potentiel explosive se trouve ainsi exprimée en fonction de la distance explosive et du libre parcours des molécules, k étant une constante.

22. D'après l'exposé qui vient d'être fait, le mécanisme de la décharge électrique dans les gaz serait le suivant : Lorsqu'on établit une différence de potentiel entre deux électrodes séparées par une couche gazeuse, les ions des deux signes se dirigent sur les pôles contraires. Si la vitesse de ces ions n'est pas suffisante pour produire dans le gaz de nouveaux ions, le courant s'arrête dès que tous les ions présents dans le gaz seront transportés sur les pôles. Mais, lorsque l'intensité du champ est assez grande pour que l'énergie cinétique communiquée aux corpuscules ainsi qu'aux ions positifs soit suffisante pour la production d'ions nouveaux, la décharge continuera aussi longtemps que l'énergie du circuit sera suffisante pour maintenir l'ionisation du gaz.

23. Les ions positifs arrivant sur la cathode provoquent par leur bombardement un dégagement de corpuscules soit de la couche du gaz ionisé adhérent à sa surface, soit du métal lui-même. Les corpuscules, partant de la cathode, constituent les rayons cathodiques, dont le parcours sous la pression atmosphérique ne dépasse pas les dimensions du libre parcours des molécules. Ils provoquent dans la couche voisine une nouvelle ionisation accompagnée d'une luminescence connue sous le nom de *gaine négative* ou *lumière négative,* qui s'éloigne de plus en plus de la cathode lorsque la pression du gaz diminue et

(1) Thomson, *loc. cit.*, p. 382.

que l'énergie et le libre parcours des corpuscules augmentent. Il apparaît alors un espace obscur entre la cathode et la gaine négative lumineuse, appelé *espace obscur de Hittorf* (10).

Cette origine des rayons cathodiques provoqués par le bombardement de la cathode par les ions positifs fut prouvée par les expériences de M. P. Villard sur l'*afflux cathodique* (¹) qui, pour ainsi dire, alimente la source d'émission cathodique, et par les expériences de M. Schuster et M. Wehnelt qui ont constaté qu'un obstacle solide placé sur le chemin de l'afflux cathodique projette une ombre sur la cathode et que cette ombre n'émet pas de rayons cathodiques.

Tels sont les phénomènes qui se produisent au voisinage de la cathode, lors d'une décharge électrique.

24. Le pôle positif devient le siège de phénomènes tout à fait différents.

Les ions positifs se trouvant à son voisinage sont repoussés et les ions négatifs attirés. Lorsque le champ est suffisamment fort, les ions positifs ont une énergie cinétique suffisante pour la production d'ions nouveaux et, de collision à la collision suivante, l'électricité positive est transportée le long du chemin qui sépare les deux électrodes, tandis que les ions négatifs cheminent dans le sens contraire vers le pôle positif.

Un ion produit dans un choc deux ions nouveaux. Chacun de ces derniers en produit autant. Le nombre d'ions croît en progression géométrique et la quantité d'électricité qu'ils transportent augmente de la même façon. Il en résulte un abaissement accéléré de différence de potentiel entre les deux pôles, et partant un affaiblissement du champ. Comme la vitesse des ions est proportionnelle au champ, l'affaiblissement de ce dernier aura pour effet une

---

(¹) P. VILLARD, *Les rayons cathodiques*, 1900, p. 93.

diminution de l'énergie cinétique des ions qui ne pourront plus produire d'ions nouveaux. La décharge sera arrêtée.

Mais tous les ions ne se dirigent pas en ligne droite d'un pôle à l'autre, ils suivent la direction de toutes les lignes des forces créées par le champ. Il en résulte une dispersion d'ions dans l'espace environnant. Outre cette cause de diminution du nombre d'ions qui prennent part au transport du courant électrique, il y en a une autre, c'est la recombinaison des ions de signes contraires.

25. M. Langevin [1] a démontré que le nombre des recombinaisons des ions de signes contraires est d'autant plus grand que le champ électrique dans lequel ils se meuvent est plus faible. Le rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre des ions de signes contraires reste toujours inférieur à l'unité et s'en rapproche d'autant plus que la mobilité des ions est plus faible.

Grâce à cette propriété des ions, un équilibre s'établit entre la valeur du champ et le nombre de nouveaux ions produits. En effet, nous avons vu au numéro précédent que, les ions une fois mis en état d'ioniser le gaz ambiant, leur nombre croît en progression géométrique, ce qui entraîne un affaiblissement de l'intensité du champ. Mais, le champ devenant plus faible, le nombre de recombinaisons augmente, ce qui diminue le nombre d'ions libres pouvant charrier le courant électrique.

26. Avant le moment où s'établit cet équilibre, le courant de décharge passe par un état variable. Le champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes fait mouvoir les ions existant dans le gaz qui les sépare; ces ions créent de nouveaux ions, et ainsi de suite jusqu'au moment où leur nombre devient assez

---

[1] LANGEVIN, *Recherches sur les gaz ionisés*. Thèse. Paris, 1902, Chapitre V.

grand pour produire la décharge brusque par étincelle. Toute étincelle doit donc être précédée d'un *retard* qui correspond au laps de temps pendant lequel le courant passe de zéro à un maximum déterminé par l'intensité du champ et par la loi de recombinaison des ions de signes contraires.

Ce *retard* à la décharge, prévu par la théorie des ions, fut observé par M. Warburg, mais malgré sa durée assez considérable ([1]), qui peut atteindre plusieurs minutes, ses lois ne sont pas encore étudiées. L'existence du courant pendant ce retard n'a été constatée par personne, mais M. Warburg a observé que, si le gaz entre les électrodes est préalablement ionisé, la durée du retard en est diminuée et même peut être réduite à zéro.

Ces expériences ne sont pas concluantes parce que toutes les causes d'erreurs n'étaient pas éliminées.

27. M. E. Bouty, dans ses recherches sur la constante de la cohésion diélectrique des gaz, a constaté, au contraire, que « le passage de l'électricité à travers le gaz est un phénomène instantané » ([2]). M. E. Bouty a constaté en outre que, si toutes les précautions ne sont pas prises, la lueur d'effluve peut se produire en retard très appréciable par rapport à l'étincelle de charge. Pour éviter toute perturbation que peut apporter une charge adhérente aux parois du ballon, M. Bouty était obligé de le laisser en repos prolongé après chaque mesure. L'expérience a montré que ce délai devait aller jusqu'à 24 heures. Pour l'abréger on arrosait le ballon pendant 10 minutes avec de la paraffine fondue et maintenue à 150°. C'est seulement avec des précautions aussi minutieuses qu'on pouvait obtenir des mesures régulières et concordantes. Dans ces conditions M. Bouty n'a jamais constaté de

---

([1]) J.-J. Thomson, *loc. cit.*
([2]) Bouty, *Bulletin de la Soc. de Ph.*, Paris, 1903, p. 104.

retard à la décharge appréciable à l'observation directe. Mais, lorsque les mesures étaient exécutées à des intervalles de temps assez rapprochés sans que le ballon soit chauffé entre deux expériences consécutives, un écart sensible avait lieu entre les mesures exécutées dans des conditions identiques; on observait en même temps un retard à la décharge qui pouvait durer pendant plusieurs minutes.

Il en résulte qu'un retard prolongé doit être attribué à des causes fortuites et que, si un retard existe en réalité, sa durée doit être inappréciable à l'observation directe.

Les expériences de M. Bouty furent exécutées dans des conditions spéciales : en effet, dans ces expériences, le ballon contenant le gaz était sans électrodes et la décharge se manifestait par une lueur, de sorte qu'on pourrait objecter que les résultats ne seraient pas les mêmes si une étincelle éclatait entre deux électrodes métalliques.

Cette objection nous semble sans fondement, parce que le retard à la décharge étant prévu par la théorie des ions comme un phénomène général, devrait précéder toute décharge électrique dans les gaz quelles que soient les conditions de sa production. Les expériences de M. Bouty présentent en outre cette garantie que le ballon est placé entre deux plateaux du condensateur qui se trouve dans une enceinte close et que les observations s'effectuent dans l'obscurité, de sorte que le gaz étudié se trouve toujours à l'abri de tout agent d'ionisation.

28. Il résulte donc des expériences de M. Bouty que la décharge électrique dans les gaz se compose de deux phénomènes, le premier obscur et le second lumineux, le premier, appelé *retard* à la décharge, doit avoir une durée inappréciable à l'observation directe. Qnant au second phénomène, il est, d'après M. Bouty, instantané.

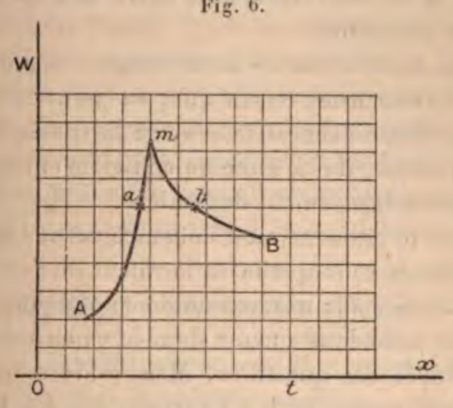
Examinons quelles sont les phases de l'étincelle qui correspondent à ces deux phénomènes.

)'après les photographies obtenues par MM. Schuster Hemsalech sur des pellicules mobiles, l'étincelle est stituée par un trait lumineux et une auréole. Cette nière est formée par la vapeur métallique lumineuse t les particules se meuvent avec une vitesse finie. te phase de l'étincelle n'a pas d'analogue dans les ıves qui se produisent dans les conditions expérimens des recherches de M. E. Bouty.

.e trait lumineux de l'étincelle offre un spectre de es de l'air et sa durée est si courte que, sur une pelli- : qui se déplace avec une vitesse linéaire de 100^m à la ›nde, son image ne subit aucune déformation. C'est c le phénomène analogue à l'effluve instantanée de Bouty.

i ce trait lumineux est constitué par des ions mobiles, · vitesse doit être de beaucoup supérieure à celle des ticules de l'auréole. Le trait lumineux correspond donc maximum de l'énergie cinétique des ions, dont les va-

Fig. 6.



ons peuvent être représentées par une courbe de la ıe suivante (*fig.* 6) :

e temps est porté sur l'axe des x, l'énergie cinétique l'axe des y. Le point m correspond au maximum de

l'énergie cinétique des ions, c'est-à-dire à l'instant du trait lumineux. A partir de ce moment la vitesse des ions diminue, la courbe décrit le tracé *mb*, pendant cet intervalle du temps les particules sont lumineuses et fournissent le spectre du métal des électrodes. Leur vitesse décroît, ce qui est démontré par la forme des traits sur la photographie de MM. Schuster et Hemsalech (*fig.* 3, n° 8), de sorte que la courbe *mb* doit se rapprocher de l'axe des x.

Si le trait lumineux est précédé d'un régime variable où le nombre d'ions ainsi que leur vitesse vont en croissant, ce régime, appelé *retard*, peut être représenté pa la branche A*m* de la courbe A*m*B. L'état physique de particules matérielles le long du chemin A*m* est le mêm pour tous les points; en effet, la décharge électrique, d'après la théorie des ions, ne s'effectue que par l'intermédiaire des ions en mouvement dont la vitesse et le nombre sont seuls variables. Donc les ions au point A et au point *m* ne se distinguent entre eux que par leur vitesse de translation.

Mais au moment *m* de la décharge, les particules de l'air sont lumineuses, tandis que, au point A, elles sont invisibles. Donc l'accroissement de la vitesse de translation et, partant, de la force de collision entre les ions a pour effet un dégagement de lumière.

Quel est le moment où commence cette émission des ondes lumineuses et quelle est la valeur de l'énergie cinétique nécessaire à la production de ce phénomène?

Nous ne possédons aucune donnée expérimentale pouvant résoudre ces questions. Mais nous savons que la courbe *m*B correspond à l'auréole qui est lumineuse. Donc l'énergie cinétique des ions qui la constituent est suffisante pour la production du phénomène lumineux, et, par conséquent, tous les points de la courbe A*m* dont les ordonnées sont égales aux ordonnées de la courbe

mB, doivent correspondre à une phase lumineuse de la décharge. Il s'ensuit que le trait lumineux de l'étincelle devrait être précédé d'une phase également lumineuse et pendant laquelle la vitesse des ions croît d'une façon accélérée.

L'image photographique de cette phase sur une pellicule mobile devrait se placer en avant du trait lumineux dans une position symétrique à l'image de l'auréole.

Or les photographies de Feddersen, ainsi que celles de MM. Schuster et Hemsalech, prouvent que le trait lumineux n'est précédé d'aucune émission de lumière. Sur toutes ces photographies, le mouvement initial de la décharge est représenté par une ligne droite, brusque et nette, suivie d'une série de traits de plus en plus inclinés de l'auréole.

On est donc en droit de conclure qu'aucun fait expérimental ne vient à l'appui de l'hypothèse que le *retard* est la phase initiale de la décharge électrique, précédant le trait lumineux de l'étincelle.

Au contraire, toutes les observations précises effectuées par divers expérimentateurs tendent à démontrer que la rupture de la *cohésion diélectrique* des gaz est un phénomène brusque et instantané qui se traduit soit par l'effluve, soit par le trait lumineux de l'étincelle.

C'est pour étudier le mécanisme de cette rupture que j'ai exécuté les expériences dont la description va suivre.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

29. Toute rupture est suivie d'un mouvement. Par conséquent, étudier le mécanisme d'une rupture, c'est étudier les caractères des mouvements qui l'accompagnent. L'étude de l'étincelle se réduit donc à la détermination des caractères des différents mouvements qu'on observe sur son chemin et autour d'elle. Il faut pour cela

établir la distinction entre les mouvements parasites, provenant des causes extérieures et les mouvements propres à l'étincelle.

Le principe de la méthode expérimentale consiste donc dans l'emploi d'un moyen permettant de débarrasser l'étincelle des mouvements parasites, de partager ensuite l'étincelle en ses deux parties constituantes, auréole et trait lumineux, et de les étudier chacune à part.

C'est dans ce but que j'ai employé la flamme comme moyen de canalisation de la matière en mouvement dans l'étincelle et autour d'elle. En outre, la flamme étant elle-même de la matière en mouvement, les modifications de forme qu'elle subit sous l'influence d'une décharge peuvent servir d'indication de direction des forces agissantes.

En faisant éclater l'étincelle suivant la direction du gaz de la flamme, ou bien dans le sens inverse, ou enfin perpendiculairement à son axe, je réalisai ainsi toutes les combinaisons de composition de deux sortes de mouvements, de ceux de l'étincelle avec ceux des gaz de la flamme.

30. Quatre modes d'observations furent employés : 1° observation directe de l'étincelle, coloration par la vapeur de sodium des courants de la matière entraînée par l'étincelle et mesure des variations de résistance au moyen d'un excitateur à boules placé en dérivation; 2° étude des phénomènes mécaniques qui se manifestent sur les deux pôles, observations directes et observations au moyen d'un thermomètre différentiel; 3° étude spectroscopique du trait lumineux et de l'auréole; 4° formation de dépôts de la matière projetée autour de l'étincelle dans des conditions diverses et étude de leur forme et de leurs propriétés physico-chimiques.

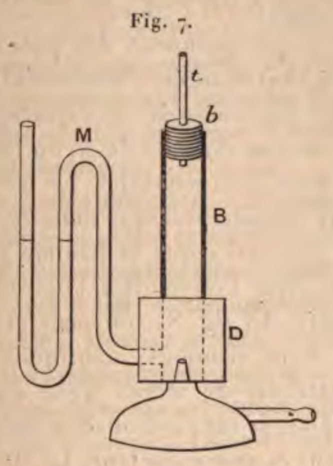
1. La façon de se comporter d'une flamme chargée d'électricité ou traversée par une étincelle.

31. *Description des appareils.* — Lorsqu'une étincelle éclate entre deux flammes de gaz d'éclairage fournies par deux bunsens ordinaires, réunis respectivement à deux pôles d'une bobine d'induction, les mouvements qui en résultent sont trop violents pour pouvoir être étudiés. En outre, la déperdition de l'électricité par ces flammes étant considérable, l'étincelle est peu nourrie et irrégulière.

Les petites flammes sont plus commodes et elles permettent de réaliser des conditions nécessaires de stabilité et de régularité de l'étincelle.

Un bec Bunsen ordinaire B (*fig.* 7), fermé par un bouchon en laiton *b*, laisse passer le gaz par une petite tubulure *t* en cuivre, de $0^{mm},5$ de diamètre intérieur Sur la partie inférieure du bec est mastiquée une douille D en

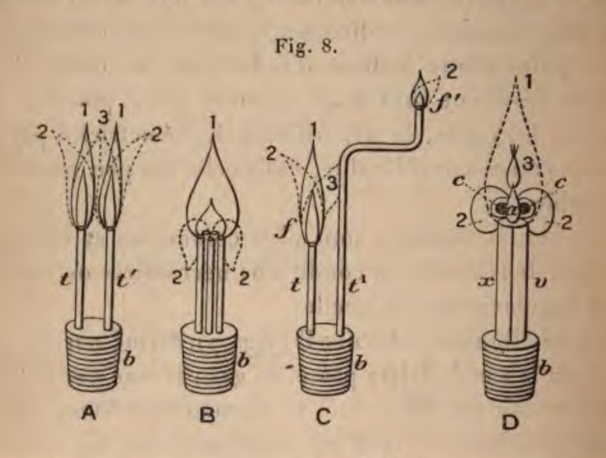
Fig. 7.



bois, qui porte un manomètre M indiquant la pression du gaz à l'intérieur du bec B. Ce dispositif permet de

répéter les expériences, toujours dans les mêmes conditions de pression et de vitesse d'écoulement du gaz. Le bouchon *b*, vissé sur le bec, peut être remplacé par d'autres portant de petits tubes de dimensions et de forme variables (*fig*. 8, A, B, C, D). Le bouchon A porte

Fig. 8.

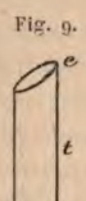


deux tubes identiques *t* et *t'*, donnant deux petites flammes parallèles 1, 1, qui prennent des positions différentes suivant qu'elles sont chargées d'électricité (positions 2, 2) ou qu'elles sont traversées par une étincelle (position 3). Le bouchon C est une variante de A, où le tube *t'* est plus long que *t* et deux fois recourbé. Le frottement du gaz dans *t'* est plus considérable que dans *t*, de sorte que la flamme *f'* est plus petite que la flamme *f*; elle est juste suffisante pour fixer l'étincelle à l'extrémité du tube *t'*. Avec le dispositif A (*fig*. 8), on peut étudier le rapport mutuel entre deux flammes identiques non chargées, chargées d'électricité de même signe ou traversées par une étincelle. Dans le cas C on observe les mêmes rapports entre une flamme et un conducteur. Le dispositif B réalise une flamme large, où la combustion n'est pas complète, le débit du gaz étant plus fort que dans les dispositifs

précédents. C'est un bouchon *b* traversé par un faisceau de 7 tubes de mêmes dimensions, soudés entre eux sur toute leur longueur.

Dans tous ces cas l'étincelle passe par la partie extérieure de la flamme pour aboutir à un point de l'orifice d'un des petits tubes. On fixe l'étincelle en coupant le tube en biseau de façon que le plan de l'orifice soit un peu incliné sur l'axe du bec de gaz. Dans ces conditions,

Fig. 9.



si *t* (*fig.* 9) est la partie supérieure d'un tube, l'étincelle part toujours du point *e*.

Pour faire passer l'étincelle dans l'intérieur de la flamme, je fais arriver le gaz par un tube en verre V (*fig.* 8, D), dans l'axe duquel passe une tige métallique *x*, soudée au bas du bouchon *b*; la tige *x* dépasse légèrement le tube V et porte à son extrémité supérieure des bouts métalliques interchangeables *a*, dont la forme variable imprime à la flamme des aspects divers.

32. *Électrodes métalliques.* — L'étincelle éclate entre la flamme produite dans des conditions décrites ci-dessus et une électrode métallique placée au-dessus de la flamme (*fig.* 10) ou à côté d'elle. Cette électrode est portée par une pince articulée, glissant le long d'une tige verticale, fixée sur un pied lourd. J'ai employé en guise d'électrode une tige en laiton, terminée en pointe, ou une boule, ou bien une aiguille à coudre. Dans le cas particulier où j'avais besoin de colorer le courant de matière transportée le long de l'étincelle, j'employais l'électrode en verre de

la figure 10. C'est un tube en verre V suspendu verticalement sur une tige métallique en communication avec un pôle de la bobine d'induction. Dans ce tube, suivant

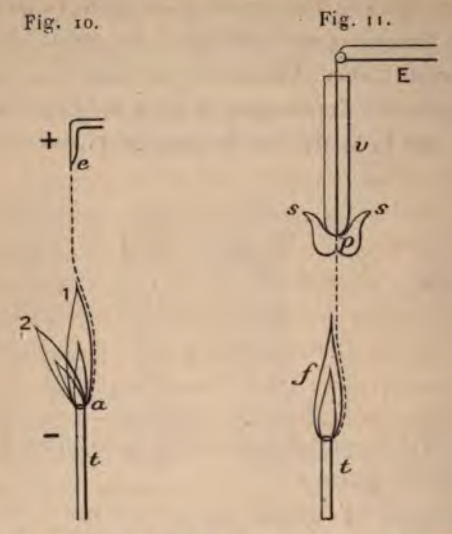


Fig. 10. Fig. 11.

son axe, est soudé un fil de platine p, dont l'extrémité inférieure dépasse d'une faible fraction de millimètre l'extrémité du tube V. Lorsque l'étincelle éclate entre cette électrode et la flamme qui se trouve au-dessous d'elle, le verre, porté à une haute température, se décompose en fournissant de la vapeur de sodium qui colore l'étincelle en jaune.

Mais l'électrode la plus commode pour ce genre d'expériences est une forte tige en laiton terminée en pointe. On peut l'introduire dans l'intérieur de la flamme sans aucun danger pour elle.

33. *Expériences.* — La flamme fournie par le bec décrit ci-dessus (*fig.* 7) est facilement réglable. Sa hauteur peut varier de 2^{mm} jusqu'à 5^{cm} environ. Pour charger cette flamme, le bec de gaz, posé sur une lame de verre ou d'ébonite, est relié à un des pôles de la bobine d'in-

duction. Dès qu'on lance le courant dans le primaire de cette dernière, la flamme se raccourcit légèrement et devient plus lumineuse, sans changer de forme. Chaque interruption du courant primaire se traduit par une variation de la longueur de la flamme, de sorte que, dans un miroir tournant, son sommet décrit une ligne en zigzag. Ces oscillations sont encore plus marquées lorsque le secondaire de la bobine se décharge dans un excitateur à boules, dont un pôle est en communication métallique avec le bec de gaz en question. Chaque étincelle de l'excitateur produit une oscillation brusque de la flamme.

Lorsqu'on a deux becs, reliés respectivement à deux pôles d'une bobine de Rhumkorff et placés à une distance assez grande l'un de l'autre pour que l'étincelle ne puisse pas éclater entre eux, mais assez rapprochés pour que la force d'attraction électrostatique puisse se manifester, les deux flammes s'attirent comme deux conducteurs flexibles. On aperçoit dans l'obscurité, au sommet de chacune d'elles, des aigrettes qui ne se distinguent en rien des aigrettes ordinaires. L'aigrette de la flamme positive a l'aspect d'un panache dont le pied sort du sommet de la flamme, tandis que l'aigrette négative, dépourvue de pied, entoure toute la partie supérieure de la flamme correspondante.

Si l'on a deux flammes identiques (1, 1, *fig.* 8, A) et parallèles, fournies par un même brûleur, la charge électrique, positive ou négative, produit une répulsion entre elles ; les flammes prennent les positions 2, 2 ; mais lorsqu'on approche au-dessus d'elles une électrode en communication avec le pôle opposé de la bobine, une étincelle éclate entre cette électrode et l'un des tubes t ou t' en passant entre les deux flammes, qui quittent les positions 2 et 2 pour prendre une nouvelle position 3. Les flammes sont attirées comme deux conducteurs parallèles parcourus par un courant.

Le même phénomène s'observe avec le dispositif c (*fig.* 8). Le bec de gaz étant chargé, la flamme f est repoussée par le tube t' dans la position 2, mais vient-on à faire passer une étincelle entre une électrode quelconque et la flamme f', la flamme f prend immédiatement la position 3. Dans ce cas, le tube t' remplace une des flammes de la figure 8, *A*, sans que l'aspect du phénomène change. On peut donc assimiler la flamme à un conducteur solide et flexible.

En effet, les conducteurs sont caractérisés par le fait que toute leur charge statique se porte sur la surface. Au contraire, un gaz rendu conducteur par un moyen quelconque est considéré comme un ensemble de particules qui peuvent posséder des charges indépendantes l'une de l'autre, et, si les charges électriques de toutes les particules comprises dans un volume déterminé étaient d'un même signe, le gaz aurait manifesté une tendance à se disperser. La flamme est constituée par un ensemble de gaz et de particules solides incandescentes. Si la charge électrique se distribuait parmi toutes les particules solides et les molécules gazeuses de la flamme, elles se disperseraient. Mais l'expérience prouve que la flamme ne se comporte pas de cette façon : tandis que deux flammes voisines et électrisées d'une même électricité se repoussent, on n'observe, à l'intérieur de la flamme, aucune répulsion entre les particules, puisque la forme de la flamme n'est pas altérée.

Les aigrettes, qui se manifestent au sommet de la flamme, prouvent que l'électricité se distribue sur sa surface de la même façon que sur la surface d'un conducteur terminé en pointe.

Il y a donc une analogie complète entre une flamme et un conducteur solide.

34. Toutes les régions de la flamme ne possèdent pas la même conductibilité électrique. En effet, lorsqu'on fait

passer la décharge entre une électrode métallique et une flamme, l'étincelle longe toujours sa gaine extérieure. Cette gaine gazeuse, presque invisible, enveloppe toute la flamme et ne contient pas de particules incandescentes en suspension. L'étincelle, quelle que soit sa direction, passe toujours par cette gaine et ne pénètre jamais dans l'intérieur de la flamme. Celle-ci, nullement déformée (*fig.* 10), s'incline légèrement, en vertu de l'attraction exercée sur elle par l'étincelle.

Pour faire passer l'étincelle dans l'intérieur de la flamme, j'ai employé le bec de gaz représenté sur la figure 8, D. La flamme, avant la décharge, a l'aspect bien régulier, tracé par le pointillé 1. L'étincelle pénètre forcément dans l'intérieur parce qu'elle ne peut éclater qu'entre la pointe *a* du brûleur en question et l'électrode opposée. Contrairement au cas précédent, l'aspect de la flamme en est complètement modifié. Elle s'écrase, donnant lieu à une figure de révolution 2,2 et mettant à nu le sommet de la pointe *a*. On aperçoit sur cette pointe une petite flamme 3, très brillante, par la gaine extérieure de laquelle passe l'étincelle. Ce phénomène se manifeste toujours de la même façon, quel que soit le sens du courant de la décharge. La petite flamme 3 est très brillante tandis que la flamme 2 est au contraire fumante et dépose du charbon en abondance dans l'espace annulaire *cc* et sur la partie supérieure du tube en verre *v*.

Ce phénomène rappelle l'expérience classique de la dispersion de la fleur de soufre par l'étincelle, qui éclate au centre d'un petit tas de cette poudre. De même que la fleur de soufre de cette expérience, les particules du charbon en suspension dans la flamme sont dispersées par l'étincelle qui pénètre à l'intérieur de la flamme. Quant à la petite flamme 3, elle n'est pas écrasée parce que l'étincelle peut atteindre la pointe *a* en passant par sa gaine extérieure.

Il résulte de ces expériences que la flamme, au point de vue électrique, est constituée par une enveloppe gazeuse conductrice à l'intérieur de laquelle, comme dans un cylindre de Faraday, se trouve une agglomération de particules solides.

Lorsqu'on charge la flamme, l'électricité se distribue sur sa surface sans pénétrer plus profondément.

35. Les expériences préliminaires décrites ci-dessus étaient nécessaires pour éclaircir la manière de se comporter de la flamme lors d'une décharge électrique.

Outre les propriétés mentionnées au paragraphe précédent, la flamme en possède encore une, à savoir : En chauffant l'air qui l'entoure, elle provoque un courant ascendant de gaz chaud qui emporte une certaine partie de la charge électrique, de sorte que l'étincelle passe plus facilement lorsque la flamme est au pôle négatif que dans le cas contraire. La différence est assez sensible. C'est ainsi qu'un excitateur à boules placé en dérivation dans le secondaire de la bobine d'induction indique une résistance presque deux fois plus grande lorsque l'étincelle passe de la flamme à la pointe que dans le sens inverse.

En effet, la distance entre l'orifice du tube t (*fig.* 7) et la pointe de l'électrode placée au-dessus de la flamme mesurant 8^{cm}, et la hauteur de la flamme étant de 4^{cm}, l'étincelle équivalente dans l'excitateur à boules est de 3^{mm}, lorsque la flamme est au pôle négatif; elle est de 5^{mm} dans le cas de la flamme positive. Dans les deux cas la flamme se comporte d'une façon différente. Lorsqu'elle est au pôle positif, l'étincelle passe par la gaine extérieure en lui communiquant une luminescence particulière de couleur rose violacée qui se prolonge jusqu'à l'extrémité du pôle opposé. La flamme s'incline légèrement, accusant une attraction entre elle et l'étincelle en même temps que son éclat s'accroît d'une façon notable.

Lorsque la flamme est au pôle négatif, elle se dédouble comme on le voit sur la figure 10; l'étincelle aboutit à un point *a* de l'orifice du bec de gaz en passant par la gaine extérieure de l'une des deux flammes. Cette flamme 1 est attirée par l'étincelle tandis que la flamme 2, ayant la base commune avec la flamme 1, s'en écarte sous un certain angle qui dépend de l'incidence de l'étincelle. Si celle-ci est fixe, la flamme l'est aussi; mais, si son point terminal *a* se déplace sur le périmètre de l'orifice du bec de gaz, la flamme 2 tourne aussi autour de l'axe du tube *t*. De cette façon l'étincelle, l'axe du tube et l'axe de la flamme 2 restent toujours dans un même plan vertical. Ce phénomène ne se produit pas avec les flammes larges. Les meilleures conditions sont les suivantes : le diamètre intérieur du tube *t* ne doit pas dépasser $0^{mm},5$, ses parois doivent être très minces et l'orifice incliné sur l'axe.

J'attribue ce phénomène à l'action mécanique de l'étincelle, dans laquelle s'effectue un transport de matière du pôle positif vers le pôle négatif. Ce transport est mis en évidence par l'expérience suivante [1] :

Au-dessus de la flamme est suspendu verticalement un tube en verre *v* (*fig.* 11) dans lequel est soudé un fil de platine. Lorsque la flamme est au pôle négatif, la vapeur de sodium dégagée par le verre est transportée tout le long de l'étincelle, de sorte que la flamme entière se trouve colorée en jaune; mais vient-on à intervertir le sens du courant, et la coloration de la flamme disparaît immédiatement. La vapeur de sodium entoure l'électrode *v* en forme d'une flamme *s*, tandis que la flamme du gaz *f* reste absolument incolore. Cette expérience, facile à réaliser, est très démonstrative. Elle peut servir d'expérience de cours pour démontrer que, lors d'une décharge disruptive, le transport de la matière par l'étincelle ne s'effectue que dans

---

[1] *Comptes rendus*, mai 1902.

un seul sens : du pôle positif vers le pôle négatif. Il suffit pour cela de tourner le commutateur du primaire dans un sens ou dans l'autre, et la flamme se colorera en jaune ou restera incolore.

2. Actions mécaniques et calorifiques de l'étincelle.

36. La matière est transportée, comme nous venons de le voir, du pôle positif vers le pôle négatif. Ce flux anodique arrive sur la cathode avec une grande vitesse et y produit des effets mécaniques et calorifiques divers. Pour étudier ces faits, j'ai employé des électrodes solides et liquides, ainsi qu'un excitateur muni d'un thermomètre différentiel.

La flamme fournie par le dispositif de la figure 7 servait comme une des électrodes. Si l'on emploie une aiguille en acier comme électrode opposée, celle-ci étant au pôle négatif brûle comme dans l'oxygène pur en projetant des étincelles autour d'elle. Ce phénomène ne se produit plus lorsque le sens du courant est interverti.

On peut rapprocher ce phénomène du fait observé par M. Bichat (*voir* n° 11). Ce physicien a constaté que les pointes en métaux oxydables s'oxydent plus facilement lorsqu'elles possèdent une charge négative et que cette réaction chimique est accompagnée d'un abaissement du *potentiel du départ*.

En effet, le fil métallique de son *tourniquet électrique* étant en fer ou en autre métal oxydable chargé positivement, le potentiel du départ est le même que pour le platine ou pour l'or, c'est-à-dire de 69 unités C. G. S.; mais il est de 63 unités lorsque le fil chargé négativement est en platine, et seulement de 56 unités le fil étant en fer non oxydé. Ce potentiel monte pendant l'expérience pour atteindre au bout de quelques minutes la valeur de 63 unités, et en même temps le fil de fer s'oxyde. Lorsque

'oxydation superficielle est achevée, le potentiel reste onstant et égal au potentiel des fils non oxydables.

Il nous semble que ce phénomène peut s'expliquer de a façon suivante : les molécules gazeuses, se trouvant lans le champ, se transportent suivant les lignes des forces lectriques. Lorsque le fil métallique est chargé négativenent, les molécules arrivent sur lui possédant une ceraine énergie cinétique que nous appellerons E. En se éfléchissant sur la surface du fil, les molécules cèdent une artie de cette énergie au tourniquet en emportant une utre partie avec elles. Soit T l'énergie cédée au tourniquet, M l'énergie des molécules réfléchies,

$$E = M + T.$$

Le tourniquet se mettra à tourner lorsque l'énergie T sera suffisamment grande pour vaincre son inertie.

Dans le cas où les molécules, au lieu de se réfléchir, se fixent sur le fil du tourniquet, $M = o$, toute l'énergie cinétique des molécules est cédée à l'appareil. On a

$$E' = T$$

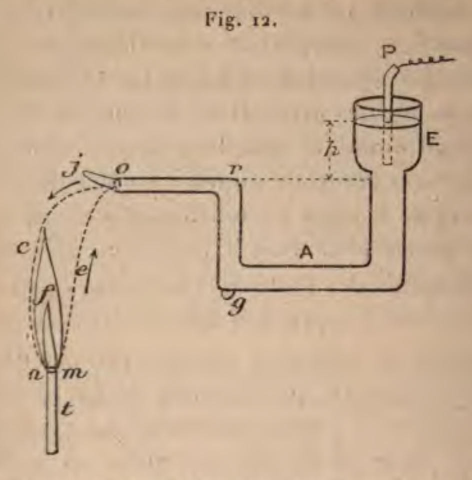
et par conséquent $E' < E$, c'est-à-dire que dans le cas du il oxydable l'énergie cinétique des molécules gazeuses rovoquant la rotation du tourniquet est plus faible que ns le cas du fil non oxydable; et comme cette énergie nétique est produite par le champ électrique, il s'ensuit e le potentiel du départ dans le premier cas doit être s faible que dans le second cas. C'est ce qui est vérifié r l'expérience.

Le flux anodique se réfléchit donc sur la cathode en y oduisant des phénomènes chimiques et mécaniques.

37. La réflexion du flux anodique sur la cathode et son tion mécanique s'observent facilement sur les électrodes quides ainsi que sur la flamme du gaz d'éclairage. Je me is servi à cet effet d'un entonnoir en verre E (*fig.* 12) ont la gorge A est repliée trois fois sous l'angle droit,

et rempli d'une solution aqueuse d'un sel quelconque. Le niveau du liquide dans l'entonnoir E se trouve au-dessus de la branche horizontale *or*, de sorte que la pres-

Fig. 12.



sion à l'orifice *o* du tube est de $1^{cm},5$ environ. Une lame de platine *p* plongée dans le liquide est en communication avec un des pôles d'une bobine d'induction. Le pôle opposé de la bobine est relié au bec de gaz *t*.

Lorsque la flamme est au pôle négatif, l'étincelle suit le chemin *ocn*, la flamme se dédouble comme cela a été décrit au n° 35; en même temps, au pôle positif, l'eau s'évapore très vite et un champignon de sel décomposé pousse sur l'orifice *o*; ce champignon atteint en quelques secondes plusieurs millimètres de longueur et tombe sous son poids en laissant la place à un nouveau champignon; des vapeurs métalliques se produisent et la flamme se colore faiblement, suivant le sel employé. Mais, si le liquide, sous une certaine pression, s'écoule goutte à goutte, l'étincelle jaillit entre la flamme et chaque goutte en voie de formation. Dans ce cas, ni l'étincelle, ni la flamme ne se colorent jamais.

Lorsque la flamme est au pôle positif, l'étincelle suit

e chemin *meo*; le flux anodique arrive avec une grande itesse sur la surface du liquide, et du point de son incilence jaillit un jet lumineux. Ce jet, qui peut atteindre lusieurs millimètres de longueur, est doué d'un éclat onsidérable. Sa couleur est celle d'une étincelle qui clatcrait entre deux électrodes faites en métal dont le el se trouve en solution dans le tube *or*. La couche apillaire du liquide est brisée par le flux anodique, et le iquide, se trouvant sous la pression *h*, s'écoule petit à etit le long de la paroi extérieure du tube en verre *vq*. En même temps il se forme autour de la cathode une uée de gouttelettes microscopiques voltigeant autour de 'étincelle comme la poussière dans un faisceau de rayons umineux. On se trouve en présence de quelque chose l'analogue au nuage qui se forme au bas d'une chute l'eau. Une lame de verre, introduite dans cette région, se recouvre d'une buée qui, examinée au microscope, se présente comme une multitude de gouttelettes toutes du même ordre de grandeur (quelques centièmes de millimètre). Le liquide s'évapore très vite, abandonnant sur le verre des cristaux parfaitement bien formés. Quand le liquide faisant office de cathode est une solution de chlorure de sodium, on aperçoit, au microscope, sur la lame de verre, des cubes transparents assemblés en anneaux et dessinant ainsi les contours des gouttelettes évaporées; à l'intérieur de ces anneaux se trouvent clairsemés d'autres cubes de plus grandes dimensions, souvent munis de trémies. Il s'ensuit que le liquide, projeté sous forme de poussière en dehors du tube, n'est pas altéré. La cause du phénomène en question est donc purement mécanique: c'est la *chute* sur la surface du liquide des particules constituant le flux anodique.

Quant au jet lumineux qui sort de la cathode liquide, il est formé par l'eau et le sel réduits en vapeur au point d'aboutissement de l'étincelle.

En effet, lorsqu'une étincelle éclate entre deux électrodes métalliques, on voit sur chacune d'elles un point lumineux, tandis que l'électrode entière reste obscure. De même, on observe ce point lumineux sur la surface du liquide : c'est le point où aboutit l'étincelle.

Examiné de près à la loupe, il présente certaines particularités caractéristiques : c'est une tache fluorescente de $0^{mm},5$ de diamètre environ, qui possède une épaisseur. Elle a la forme d'une calotte sphérique dont la surface convexe plonge dans le liquide. N'ayant pas de position fixe, elle exécute des mouvements très vifs sur la surface liquide de la cathode. Le liquide, dans la région de cette tache fluorescente, se trouve dans un état surchauffé. On aperçoit, à la loupe, une grande quantité de petites bulles gazeuses se déplaçant rapidement au pied de l'étincelle et donnant naissance au jet lumineux qui sort de la cathode. Cette ébullition violente est strictement localisée à la tache fluorescente. La température du liquide autour d'elle est au-dessous de 100°, ce dont on peut se convaincre en examinant les gouttelettes microscopiques projetées autour de la cathode, comme nous venons de le faire ci-dessus.

La chute du flux anodique sur la surface d'une cathode liquide produit donc les phénomènes suivants : Autour du point extrême de l'étincelle le liquide, avec le sel en dissolution, est réduit en vapeur fluorescente qui jaillit de la cathode en forme de jet lumineux. Examiné au spectroscope, le jet lumineux présente les raies de l'hydrogène, ainsi que les raies du métal dont le sel se trouve en solution dans le liquide de la cathode. Autour de celle-ci on observe la formation d'une nuée de gouttelettes microscopiques de la solution saline qui n'est pas altérée.

38. La direction du jet lumineux dépend de la direction de l'étincelle et de la position de la cathode. C'est

ainsi que l'étincelle étant perpendiculaire à la cathode, le jet lumineux l'entoure en forme de manchon; mais lorsque l'angle d'incidence du flux anodique varie de 0° à 90°, le jet s'en détache sous forme d'une petite flamme j (*fig.* 12).

C'est en raison de cette variation de l'angle du jet en fonction de l'incidence du flux anodique que j'ai donné au phénomène le nom de *reflux cathodique* (¹). On peut le définir comme un *entraînement de matière par le flux anodique après sa réflexion sur la cathode.*

39. Le même phénomène se produit sur la cathode gazeuse. Nous avons décrit ci-dessus le dédoublement de la flamme qui ne se produit que si le bec de gaz est au pôle négatif. Mais comme dans ce cas l'étincelle arrive sur la paroi du tube, il faut que celle-ci soit très mince, pour qu'une partie du flux anodique puisse tomber dans l'intérieur du tube en produisant à son orifice la déformation du courant gazeux, ce qui entraîne le dédoublement de la flamme.

40. On peut aussi observer la réflexion du flux anodique sur une cathode solide. Si l'on emploie à cet effet l'électrode en fil de platine soudé dans un tube de verre (*fig.* 11), la vapeur de sodium colore en jaune l'étincelle et la flamme, lorsque l'électrode en question sert d'anode. La direction du courant électrique étant renversée, la vapeur de sodium ne descend plus dans la flamme : elle entoure, en forme de manchon s (*fig.* 11), la partie supérieure de l'étincelle, et monte, entraînée par le courant ascendant d'air chaud.

Mais, lorsque la cathode V est horizontale (*fig.* 13), le jet j de la vapeur jaune sort de l'électrode comme le jet lumineux de la cathode liquide.

Le reflux cathodique est donc un phénomène général,

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1200.

quel que soit l'état de l'électrode négative : solide, liquide ou gazeux.

41. Le transport de la matière le long de l'étincelle

Fig. 13.



s'effectue dans un seul sens, du pôle positif vers le pôle négatif, et ce transport constitue le flux anodique.

Quant au transport dans le sens inverse, il ne s'observe que dans les cas spéciaux. Par exemple, lorsque les pôles sont très rapprochés, le jet de la vapeur cathodique peut atteindre le pôle positif. Lecocq de Boisbaudran (1) a observé ce phénomène dans les étincelles à la cathode liquide.

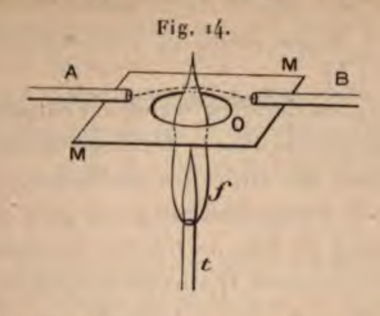
J'ai pu obtenir un transport de ce genre à des distances relativement considérables. J'employai à cet effet deux électrodes liquides entre lesquelles jaillissait une étincelle horizontale.

Deux tubes de verre A et B (*fig.* 14), remplis d'une solution de chlorure de cuivre, sont disposés horizontalement. Au-dessous de ces tubes, à une distance de quelques millimètres, dans un plan horizontal, est placée une lame de mica M, dont la forme et les dimensions sont indi-

(1) Lecocq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*. Paris, Gauthier-Villars, 1874.

quées sur la figure 15. Les extrémités des tubes se trouvent juste au-dessus des points extrêmes du grand diamètre de

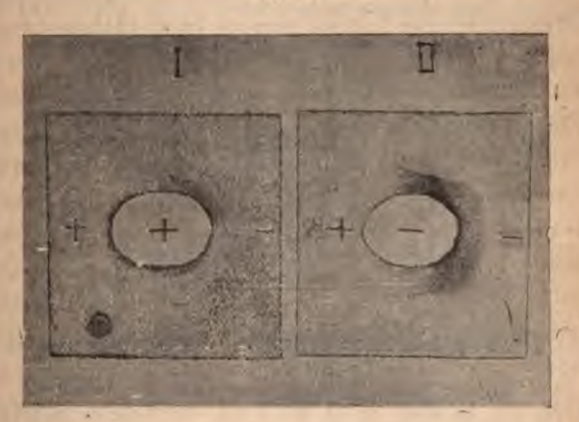
Fig. 14.



l'ouverture O, destinée au passage d'une petite flamme. La flamme, chauffant l'air, le rend meilleur conducteur, ce qui permet d'écarter les pôles et d'obtenir une étincelle assez longue.

Lorsqu'on fait passer la décharge, une nuée de petites

Fig. 15.



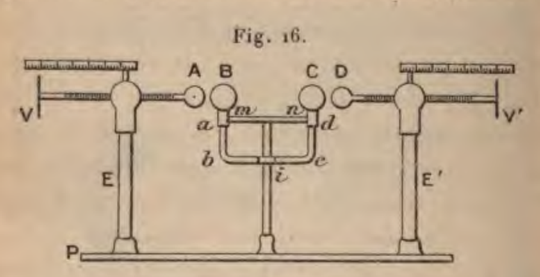
gouttelettes se forme autour de la cathode, se dirige vers le pôle positif, en contournant la flamme et dépose des cristaux sur la lame de mica, où elle trace ainsi l'empreinte de son trajet (*fig.* 15, II). Mais ce trajet, ayant une forme

bien régulière, ne s'observe qu'à l'abri de toute perturbation. Ainsi, lorsqu'on met le bec de gaz en communication avec le pôle positif de la bobine, les fluctuations de la flamme à chaque décharge suffisent pour altérer sa forme (*fig.* 15, 1).

Il faut donc considérer ce transport comme accidentel et ne jouant aucun rôle dans la décharge même. D'ailleurs, les photographies des étincelles oscillantes obtenues par MM. Schuster et Hemsalech prouvent qu'à chaque oscillation correspond un flux de matière incandescente partant d'une seule électrode. D'après les expériences décrites on peut conclure que c'est l'électrode positive qui est la source de cette émission.

42. L'action mécanique du flux anodique se traduit aussi par une élévation de la température de la cathode; en effet, lorsque les deux électrodes sont métalliques, c'est la cathode qui s'échauffe le plus. On peut mettre en évidence cette différence d'échauffement des deux électrodes au moyen d'un thermomètre différentiel placé entre les

Fig. 16.



boules d'un excitateur, comme c'est indiqué sur la figure 16.

Entre les boules A et D d'un excitateur micrométrique EE se trouve un thermomètre différentiel BC, dont les boules creuses B et C, en laiton, sont mastiquées sur un tube de verre *abcd*.

Le déplacement de l'index *i* indique une différence

des températures des boules B et C, qui sont reliées entre elles par une barre métallique *mn*. Le tout est porté par une tige en verre fixée sur la planche P de l'excitateur. On règle l'appareil en établissant un contact entre A et B et entre C et D. Ensuite on écarte les boules A et D, de façon à ce que les distances AB et CD soient rigoureusement égales et l'on fait passer la décharge. Soient A-anode et D-cathode, on aura le schéma suivant :

$$\overset{+}{A}\ \overset{-}{B}\ \overset{+}{C}\ \overset{-}{D},$$

et l'index *i* se déplacera dans la direction $b-c$; lorsqu'on fait passer la décharge dans le sens inverse, l'indice se déplace dans la direction $c-b$. Plus les distances explosives AB et CD sont grandes et plus le déplacement de l'indice est fort, ce qui prouve que l'énergie cinétique du flux anodique croît avec la différence de potentiel.

Lorsqu'on intercale dans le secondaire de la bobine une self-induction convenable, les boules B et C sont alternativement positive et négative, et l'index reste en repos.

43. L'échauffement du pôle positif est dû à la grande résistance électrique de la couche du passage *métal-air*, l'échauffement du pôle négatif à la résistance de la couche du passage *air-métal* et, en plus, à l'énergie cinétique du flux anodique. De sorte que, en combinant convenablement ces trois causes d'échauffement des pôles, on peut obtenir que, en apparence, une plus grande quantité de chaleur se dégagera à l'anode qu'à la cathode.

Soient, par exemple, A et B (*fig.* 14) deux électrodes liquides : A-anode et B-cathode. Lorsque la décharge passe pendant un certain temps (30 secondes à 1 minute), un champignon de sel décomposé pousse sur l'orifice de l'anode, et tout le liquide s'échauffe au point de commencer à bouillir, tandis qu'à la cathode le liquide est seulement tiède. Mais cela tient à ce que, sous l'influence du flux anodique, le liquide est projeté par la surface de

la cathode et est remplacé par le liquide moins chaud. Pour pouvoir comparer, il faut que le liquide de l'anode soit renouvelé de la même façon que celui de la cathode. Ceci s'obtient facilement en augmentant la pression dans le tube A. Dans ces conditions, le champignon ne se produit plus à l'anode et l'on peut prolonger l'expérience aussi longtemps que l'on veut sans crainte d'une ébullition à l'un des pôles.

Cette expérience permet de faire encore une constatation, à savoir que, l'anode étant constamment refroidie, l'étincelle ne transporte plus de vapeurs métalliques du pôle positif. En effet, si les solutions salines dans les tubes A et B sont différentes, par exemple du sulfate de cuivre au pôle positif et du chlorure de sodium au pôle négatif, il se forme sur le mica M un dépôt composé exclusivement de cristaux NaCl, lorsque le liquide de l'anode est constamment renouvelé. Mais, dès qu'on le laisse s'échauffer, on voit se déposer, parmi les cristaux du chlorure de sodium, des globules opaques d'un sel de cuivre. La matière de l'anode même n'est donc transportée que si l'échauffement du pôle positif donne lieu à la production de vapeurs métalliques. Il en résulte que le flux anodique n'est pas constitué par des particules arrachées du pôle positif et que la matière transportée provient exclusivement du gaz et de la vapeur se trouvant au voisinage de l'électrode et *aspirés* par l'étincelle.

44. Le courant électrique qui s'établit entre deux électrodes n'est pas de nature électrolytique. En effet, dans l'électrolyse, les ions négatifs et positifs se dirigent sur les pôles opposés, il y a donc un échange de matière dissociée dans les deux directions. Or nous avons vu que, dans une étincelle, le transport de la matière ne s'effectue que dans une seule direction. En outre, lorsque les solutions liquides des deux pôles contiennent des sels différents, comme dans l'expérience décrite au paragraphe

précédent, ce n'est pas seulement la base du sel qui est transportée à la cathode, mais aussi le métalloïde. C'est ainsi que, si l'on fait passer la décharge pendant un certain laps de temps, entre une solution de NaCl au pôle positif et une solution de $CuSO^4$ au pôle négatif, l'analyse révèle après l'expérience la présence du sodium et du chlore dans le liquide du pôle négatif.

Néanmoins, le courant de décharge a la propriété de dissocier les composés chimiques. M. Crookes a observé la décomposition du gaz acide chlorhydrique dans une ampoule traversée par une décharge électrique. M. J.-J. Thomson a dissocié la vapeur d'eau par une étincelle. Mais, dans les deux cas, le mélange des gaz dissociés se portait sur les deux pôles et l'on ne pouvait pas obtenir un partage de produits de dissociation comme cela se fait dans l'électrolyse liquide.

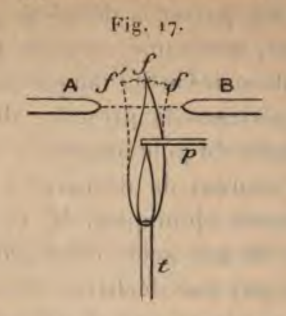
45. L'étincelle électrique a, en général, la propriété de dissocier les gaz et d'empêcher les combinaisons entre les éléments divers. C'est ainsi qu'une étincelle traversant la flamme dissocie l'hydrogène sulfuré qui se trouve mêlé au gaz d'éclairage. La vapeur du soufre qui en résulte ne brûle pas dans l'oxygène de l'air entourant la flamme, mais se dépose sur les objets voisins.

La combustion dans la flamme est empêchée par l'étincelle, ce qui entraîne la diminution de sa température. Un fil de platine p (*fig.* 17), introduit dans la flamme f, à la hauteur du sommet du cône intérieur, est chauffé au rouge blanc; mais, dès que jaillit l'étincelle entre les électrodes A et B, l'éclat du fil de platine diminue et passe du rouge blanc au rouge cerise et même au rouge sombre.

La flamme qui, avant la décharge, avait la forme régulière f, s'élargit à son sommet pendant la décharge, prenant la forme $f'f'$ et devient fumante. Une quantité de charbon s'en dégage qui se dépose sur les deux élec-

trodes A et B, ainsi que sur tous les objets se trouvan à proximité de l'appareil en question. Vient-on à intro-

Fig. 17.



duire dans cette région $f'f'$ le fil de platine, il n tarde pas à se recouvrir d'une couche épaisse de charbon.

Toutes ces expériences prouvent que l'étincelle provoque une dissociation des molécules des gaz qu'elle traverse et qu'elle arrête les combinaisons qui sont en train de se faire. Les produits de la décomposition ne se dirigent pas nécessairement sur les deux électrodes comme dans une électrolyse liquide.

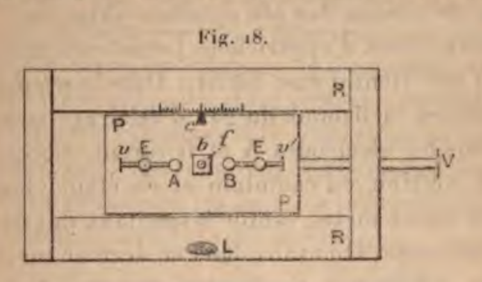
Ces points une fois établis, nous allons examiner les différentes parties de l'étincelle.

3. Étude spectroscopique de l'auréole et du trait lumineux.

46. *Méthode expérimentale.* — La méthode expérimentale consiste dans l'emploi de moyens qui permettent d'obtenir une étincelle assez longue, fixe et nourrie, dont une partie au moins serait dépourvue de l'auréole. L'étincelle doit être *horizontale;* en projetant son image au moyen d'une lentille de projection sur la fente *verticale* d'un spectroscope, on peut étudier successivement toutes ses parties d'un pôle à l'autre. On a de la sorte la possibilité de comparer les phénomènes qui se présentent dans la même étincelle, dans son trait lumineux dépourvu de l'auréole ou entouré de celle-ci.

. *Appareils.* — Un excitateur micrométrique EE', ême qui a servi aux expériences précédentes (nº 42, 16), mais où le thermomètre différentiel est remplacé in bec de gaz, peut se déplacer entre deux rails RR

Fig. 18.



. 18) à droite et à gauche au moyen d'une vis de el V. L'index *c* fixé sur la planche *pp* mesure le acement de l'excitateur. Les boules A et B sont rem-ées par des petites électrodes interchangeables ayant rme d'obus. Le brûleur *b*, fixé à la planche de l'exci-ır, porte un petit tube en laiton de 1^{mm} de diamètre ieur. La position des électrodes par rapport à la me *f* est réglée au moyen des deux vis micromé-ies *v* et *v'*. La petite flamme de 3^{cm} à 5^{cm} de hauteur ffe l'air entre les électrodes et augmente de la sorte nductibilité. Il s'ensuit que, même avec une capacité forte et une bobine de self-induction intercalées le secondaire de la bobine d'induction, on obtient étincelles fixes de 2^{cm} de longueur, très nourries, très antes et qui fournissent de beaux spectres.

image de l'étincelle est projetée au moyen d'une len-L, sur la fente verticale F d'un spectroscope à vision te dont l'axe est perpendiculaire à la direction AB étincelle. Les rails RR, la lentille de projection L spectroscope, une fois réglés, restent immobiles nt toute la série d'expériences. Dans ces conditions, éplaçant l'excitateur de droite à gauche ou *vice versa*,

au moyen de la vis de rappel V, on amène sur la fente du spectroscope l'image de la région voulue de l'étincelle. De cette façon on peut mesurer la distance explosive, étudier les différentes régions de l'étincelle et déterminer l'étendue de chacun des phénomènes observés.

48. Deux séries d'expériences furent exécutées avec le dispositif qui vient d'être décrit : Dans la première série d'expériences, la flamme du gaz d'éclairage restait invariable, mais les électrodes A et B furent successivement en plomb, en zinc, en cadmium et en étain; tantôt elles étaient du même métal, tantôt les métaux des deux pôles étaient différents. On avait, dans ce dernier cas, six combinaisons différentes : plomb-zinc, plomb-cadmium, plomb-étain, zinc-cadmium, zinc-étain et cadmium-étain. Ces expériences avaient pour but de rendre compte, au moyen de l'analyse spectrale, si le courant d'air ascendant produit par la flamme suffit pour entraîner la vapeur métallique et pour débarrasser de la sorte l'étincelle de l'auréole.

Dans la deuxième série d'expériences, la flamme chargée d'un sel de strontium fournissait les vapeurs de ce métal à la partie médiane de l'étincelle. Le but des expériences était d'examiner si ces vapeurs se transportaient dans le trait lumineux sur un des pôles de l'excitateur.

49. *Première série.* — L'étincelle était produite par une bobine d'induction alimentée par 10 accumulateurs. Le secondaire comprenait, en plus de l'excitateur ci-dessus mentionné, un condensateur plat et, au besoin, une bobine de self-induction.

Dans cette dernière, l'étincelle, examinée au spectroscope, présente les caractères suivants : au voisinage de chacune des électrodes on voit le spectre du métal correspondant ainsi que les raies de l'air, le milieu ne fournissant que les raies de l'air. Lorsqu'on explore l'étincelle d'une extrémité à l'autre, on voit les raies métalliques

s fortes que celles de l'air, s'affaiblir graduellement
ır disparaître complètement avant d'arriver au milieu
l'étincelle où l'on ne voit que les raies de l'air; en-
te, apparaissent très faibles les raies métalliques de la
ıxième électrode, et ces raies deviennent de plus en
ıs fortes à mesure que l'on s'approche du pôle.

Toutes les raies métalliques ne disparaissent pas en
ıme temps. Par exemple, si les métaux employés comme
ctrodes sont le cadmium et le zinc, et qu'on commence
xploration de l'étincelle par l'extrémité contiguë à
lectrode en cadmium, les raies les plus brillantes sont le
ublet vert de ce métal et trois raies bleues

$$(\lambda = 5086,06;\ 4800,15;\ 4678,45);$$

ıis un faible déplacement de l'excitateur fait disparaître
doublet qui s'évanouit, presque sans transition. La ré-
ın de l'étincelle, où s'observe ce doublet, ne s'étend
'à une distance de 1^{mm} de l'électrode en cadmium.

Les trois raies bleues disparaissent graduellement, et
st $\lambda = 5086,6$, qui s'éteint la dernière, à une distance
7^{mm} environ de l'électrode.

En s'approchant de l'électrode en zinc, on voit appa-
tre presque simultanément les trois raies bleues

$$(\lambda = 4810,9;\ 4722,45;\ 4680,35),$$

ıt l'intensité augmente petit à petit; ensuite viennent
elques raies très faibles et, à $0^{mm},5$ du pôle, appa-
ssent brusquement deux raies très brillantes et nébu-
ıses du doublet caractéristique du zinc

$$(\lambda = 4925,15;\ 4912,7).$$

On voit donc que l'étendue des régions d'émission des
férentes radiations varie dans de larges proportions.
s doublets du cadmium et du zinc sont fournis par les
yons émanés du voisinage immédiat des électrodes; les

autres raies métalliques s'observent dans des régions plus étendues et ainsi de suite.

50. Dans les recherches spectroscopiques, où l'étincelle est ordinairement verticale et parallèle à la fente du spectroscope, les raies discontinues, qui se présentent comme deux traits verticaux l'un au-dessus de l'autre avec un intervalle entre eux, sont appelées *raies courtes*. Ces raies (comme les doublets mentionnés ci-dessus) disparaissent ou se réduisent à deux petits points, comme l'a prouvé M. Hemsalech, si l'on augmente la self-induction du secondaire de la bobine d'induction.

Dans les expériences décrites au paragraphe précédent, toutes les raies métalliques seraient *courtes*, si la fente du spectroscope était parallèle à l'étincelle, parce qu'aucune d'elles ne s'étend d'un pôle à l'autre; en revanche, toutes les raies de l'air seraient *longues*, parce qu'on les observe dans toutes les régions de l'étincelle.

Mais on peut rendre toutes les raies métalliques plus longues en rapprochant les pôles de l'excitateur. C'est ainsi que, dans une étincelle de 15^{mm} de longueur, les raies observées dans le cas précédent dans une région qui s'étend à une distance de 7^{mm} de l'électrode, sont visibles sur toute la longueur de l'étincelle; quant aux raies les les plus courtes, comme celles du doublet du zinc qu'on ne voyait précédemment que dans l'espace de $0^{mm},5$, elles deviennent visibles jusqu'à 2^{mm} de l'électrode; en même temps les électrodes s'échauffent à tel point qu'au bout de 2 minutes d'expérience elles sont fondues.

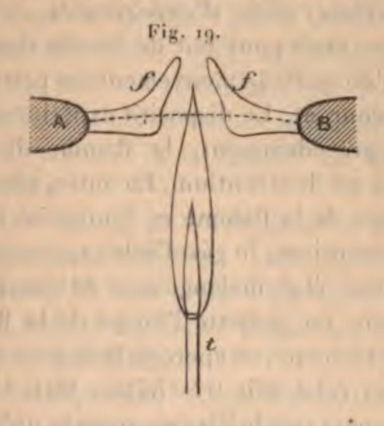
L'étincelle est donc plus chaude dans ce cas, et la vapeur métallique, échauffée davantage, émet, sur un parcours plus long, des radiations fournissant des raies courtes.

Une bobine de self-induction, intercalée dans le secondaire, élimine, dans le spectre de l'étincelle de 20^{mm} de longueur, toutes les raies de l'air ainsi que les doublets de zinc et de cadmium.

Aussi, n'ai-je observé au milieu de l'étincelle aucune es raies de l'air ni de celles des électrodes employées. ette région, de 4^{mm} à 6^{mm} de longueur, suivant la nature es électrodes, ne donnait dans le spectroscope qu'un pectre continu à peine perceptible de la flamme. Au voinage des électrodes, on ne voit que celles des raies méalliques qui, généralement, ne disparaissent pas avec la lf-induction (*voir* Hemsalech, *Recherches expérimenles sur les spectres d'étincelles*). Ces raies sont très rillantes au voisinage immédiat des électrodes, mais ur éclat diminue graduellement de l'extrémité de l'étinelle vers son milieu, où les raies disparaissent complèement.

En rapprochant les pôles de l'excitateur on voit le pectre de l'étincelle s'enrichir en raies. Ce sont les raies nétalliques éliminées par la self-induction qui réapparaissent les premières et, lorsque le spectre du métal est

Fig. 19.



ntièrement restauré avec toutes ses raies *courtes,* appaaissent les raies de l'air, d'abord près des électrodes et nsuite au milieu de l'étincelle.

L'aspect de l'étincelle examinée à l'œil nu, est conorme aux résultats de l'analyse spectroscopique : les deux

électrodes sont réunies par un trait lumineux, rose violacé, très pâle, qui traverse la flamme (*fig.* 19). Chacune des deux extrémités de l'étincelle est entourée d'une auréole *f*, ayant l'aspect d'une petite flamme qui paraît sortir de l'électrode et qui en s'approchant de la flamme du gaz s'infléchit et prend la direction du courant d'air ascendant, de sorte que la vapeur métallique constituant les deux auréoles ne peut pas pénétrer dans la flamme du gaz. Ces auréoles, très brillantes, ont la couleur caractéristique pour le métal employé.

Il s'ensuit que le courant gazeux ascendant, créé par la flamme du gaz d'éclairage, enlève l'auréole du milieu de l'étincelle, pourvu que celle-ci soit suffisamment longue.

Ce fait une fois constaté, il s'agit de préciser le caractère du mouvement des particules gazeuses dans le trait lumineux de l'étincelle.

51. *Deuxième série d'expériences.* — Cette série d'expériences avait pour but de déceler dans le trait lumineux de l'étincelle le mouvement des particules suivant la ligne du courant. Le dispositif expérimental restant le même que précédemment, la flamme du gaz *f* était chargée d'un sel de strontium. En outre, afin d'augmenter la température de la flamme et l'intensité lumineuse du spectre du strontium, le gaz d'éclairage, avant son entrée dans le brûleur, était mélangé avec de l'oxygène. Si, dans ces conditions, on projette l'image de la flamme sur la fente du spectroscope, on aperçoit le spectre du strontium, bien que son éclat soit très faible. Mais les raies de ce métal deviennent très brillantes aussitôt qu'on fait éclater l'étincelle entre les électrodes de l'excitateur. Le renforcement de l'intensité lumineuse est très net, d'autant plus que les raies du spectre du strontium, dans la flamme, sont très longues et très faibles, et les parties non renforcées servent de terme de comparaison. Elles traversent,

en effet, de haut en bas, le champ du spectroscope, tandis que le spectre de l'étincelle n'occupe qu'une bande dans la partie médiane du champ (*fig.* 20). Dès lors, quand le

Fig. 20.

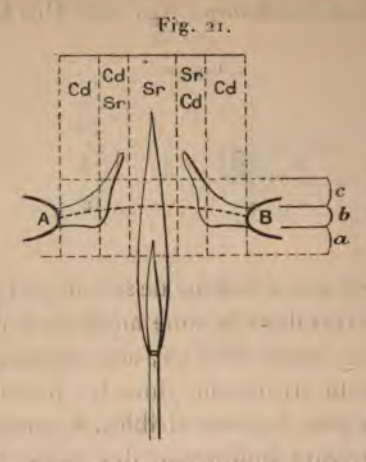
courant passe et que la bobine de self-induction est exclue du circuit, on voit dans la zone médiane *b* du champ du spectroscope les raies de l'air, accompagnées des raies très brillantes du strontium, dont les prolongements en haut et en bas sont à peine visibles. Cependant, dans la région *a* l'intensité lumineuse des raies du strontium devient plus forte que celle des raies de la région *c*. Étant donné que l'image est renversée par la lentille de projection, les raies de la région *a* (*fig.* 20) sont fournies par la partie *a* (*fig.* 21) de la flamme, qui se trouve *au-dessous* de l'étincelle, et les raies de la région *c* (*fig.* 20), par la partie *c* (*fig.* 21) de la flamme. Le spectre *b* est celui de l'étincelle.

En déplaçant lentement l'excitateur à droite ou à gauche, le spectre du strontium pâlit graduellement et disparaît de toutes les trois régions du champ du spectroscope simultanément. En même temps apparaissent les raies métalliques de l'électrode.

Ainsi donc, en explorant l'étincelle d'un bout à l'autre, on y distingue cinq parties ayant des spectres différents (*fig.* 21). Voici la succession des phénomènes spectroscopiques qu'on observe entre deux électrodes en cadmium : 1° Spectre du cadmium seul; 2° Spectres du cadmium et du strontium; 3° Spectre du strontium seul; 4° Spectres du strontium et du cadmium; 5° Spectre du

cadmium seul. Je ne fais pas mention des raies de l'air, parce qu'elles sont communes à toutes les régions et

Fig. 21.



qu'elles disparaissent de partout lorsqu'on intercale une self-induction dans le secondaire de la bobine d'induction.

52. Ce qui vient d'être dit démontre que la vapeur du strontium n'est pas entraînée par le trait lumineux. On a ainsi la preuve que l'ordre de grandeur de la vitesse des particules de la vapeur métallique dans le trait lumineux n'est pas supérieur à celui de la vitesse des particules de l'auréole, puisque comme celles-ci elles sont entraînées par le courant d'air ascendant créé par la flamme.

Mais les expériences de MM. Schuster et Hemsalech ont démontré que les vitesses dans les deux parties de l'étincelle ne sont pas du même ordre de grandeur. En effet, si les particules matérielles se déplaçaient dans le trait lumineux avec une vitesse voisine de celle de l'auréole, on aurait obtenu une déviation du trait lumineux sur la pellicule mobile. Or, sur toutes les photographies, la direction du trait lumineux ne change jamais, tandis que l'image de l'auréole se trouve inclinée sur celle du trait lumineux.

Nous avons donc démontré que la vitesse des particules ns le trait lumineux n'est pas supérieure à la vitesse des rticules de l'auréole; d'après les expériences de M. Schuster et Hemsalech, elle n'est pas du même ordre grandeur. Il faut en conclure qu'elle est nulle, et que *trait lumineux, qui est la phase première de l'étin- lle, consiste dans une illumination simultanée de tes les molécules du gaz se trouvant sur le chemin la décharge.*

53. L'illumination du gaz traversé par une décharge un phénomène critique après lequel les propriétés du z sont profondément altérées. En effet, le gaz, qui avant llumination était un isolant, devient conducteur; lorsque gaz employé est un corps composé, il se décompose.

Il est donc légitime de supposer que ce passage de l'état olant à l'état conducteur, passage brusque et accom- gné de lumière, est une sorte d'explosion des molécules gaz. Nous avons démontré que pendant cette explo- on la matière n'est pas projetée dans la direction de tincelle.

Je vais démontrer que les trajectoires de la matière pro- tée s'orientent dans les plans normaux à l'étincelle.

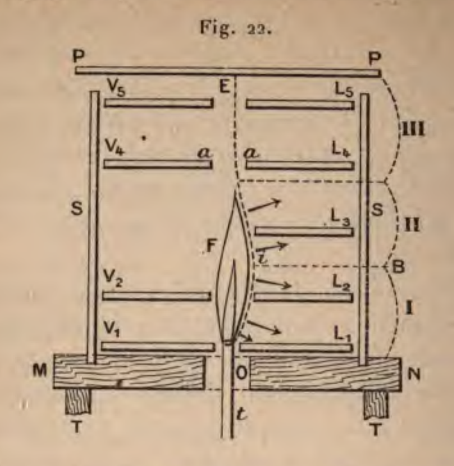
4° Projection de la matière autour du trait lumineux.

54. *Méthode expérimentale.* — Une étincelle traver- nt la flamme de gaz d'éclairage décompose l'hydrogène lfuré qui s'y trouve en petites quantités; les produits cette décomposition sont projetés autour du trait lu- ineux. En suivant les trajectoires des particules du ufre projeté autour d'une étincelle dépourvue de son réole, on détermine les directions des forces qui font later les molécules.

55. *Appareils.* — L'étincelle jaillit entre une petite

flamme F (*fig.* 22) et une lame métallique PP (1). [Le]

Fig. 22.



gaz d'éclairage arrive par un petit tube t en laiton qui termine un bec de gaz décrit antérieurement (*fig.* 7). L'étincelle passe par la gaine extérieure de la flamme en décrivant une courbe dont un point i a la tangente verticale. La position de ce point dépend de la longueur de la flamme; lorsque le débit du gaz est maintenu constant, et que la flamme est protégée contre les courants d'air, l'étincelle a une position fixe et le point i ne change pas de place.

Pour protéger la flamme contre les courants d'air, la flamme est placée dans une petite boîte en verre qui sert en même temps de support pour des lames de verre $L_1, \ldots, L_5$, et $V_1, \ldots, V_5$ destinées à recevoir la matière projetée par l'étincelle.

Cette boîte rectangulaire se compose d'une planchette horizontale MN en bois et de quatre lames verticales SS en verre perpendiculaires deux à deux. La boîte repose sur quatre tiges en verre TT. Son fond MN est percé au

(1) J. SEMENOV, *Comptes rendus*, 14 avril 1903.

centre d'un trou OO qui laisse passer le bec de gaz. Une lame métallique PP, indépendante de la boîte et supportée par un support isolant, sert de couvercle, sans cependant toucher les parois latérales, de sorte que les produits de combustion peuvent s'échapper par cet interstice en passant entre le couvercle métallique PP et les deux lames de verre L_5 et V_5.

Les lames de verre qui reçoivent la matière projetée sont portées à des hauteurs différentes comme des rayons dans une armoire. Elles ont la forme rectangulaire et leurs dimensions sont de $6^{cm} \times 2^{cm},5$ environ. Les lames L_1 et V_1 sont simplement posées sur la planche MN, des deux côtés de l'extrémité supérieure du bec de gaz. La distance entre l'orifice du bec et la lame PP est de 8^{cm}.

56. *Expériences.* — Lorsqu'on fait passer la décharge pendant un certain laps de temps, les lames de verre se recouvrent d'un dépôt dont le dessin varie avec la position de la lame. C'est ainsi que sur toutes les lames placées horizontalement dans la région I (*fig.* 22), au-dessous de la ligne *i*B, c'est la face *supérieure* seule qui se recouvre d'un dépôt; les lames de la région II ne reçoivent un dépôt que sur leur face inférieure. Quant à la région III, les lames qui s'y trouvent reçoivent un dépôt abondant sur la tranche *a*, mais leurs deux faces horizontales restent sans dépôt, à l'exception des deux lames supérieures L_5 et V_5 dont la face en regard de la lame PP se recouvre d'un dépôt très abondant, où l'on trouve du soufre et des cristaux microscopiques du métal employé en guise de couvercle PP. Ce dernier dépôt ne peut pas nous intéresser parce qu'il provient du courant gazeux qui circule entre PP et L_5 et V_5; il n'est pas formé par la matière projetée autour de l'étincelle. Quant aux autres dépôts, nous allons les examiner en détail.

Ils s'obtiennent de la façon suivante : L'étincelle passe entre le point E de la plaque PP et la flamme qui a tou-

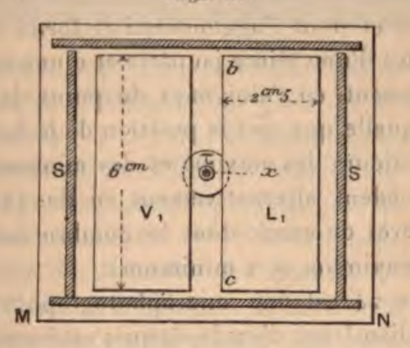
jours la même hauteur. Ce dernier détail a son importance parce que, comme cela a été déjà dit, la formation du dépôt dépend de la courbe décrite par l'étincelle. La constance de la hauteur de la flamme s'obtient en réglant le débit du gaz d'éclairage et en prenant soin de ne pas le changer au cours d'une expérience donnée. Chaque fois que je faisais varier la hauteur de la flamme pendant l'expérience, cela se faisait ressentir sur les dépôts en formation, surtout lorsque la lame étudiée était placée au voisinage du point i, où la tangente à l'étincelle est verticale. Par exemple, lorsqu'on commence une expérience en plaçant une lame un peu au-dessous de la ligne i B, le dépôt se forme sur sa face *supérieure*. Au bout de 2 heures, on voit au microscope des grains distribués très régulièrement sur cette face tandis que la face inférieure reste absolument propre. En remettant la lame à sa place, et en continuant l'expérience dans les mêmes conditions, le dépôt continue à augmenter et la face inférieure reste intacte; mais vient-on à diminuer la hauteur de la flamme, le point i change de place, et, si sa nouvelle position se trouve au-dessous du niveau de la lame en question, le dépôt sur la face supérieure cesse d'augmenter, mais, en revanche, un nouveau dépôt se forme sur la face inférieure de la lame.

La courbure de l'étincelle est facile à observer. Il suffit, pour cela, que l'orifice du bec ne soit pas horizontal, mais coupé en biseau. Alors l'étincelle partira toujours de la pointe ainsi formée et aura une position stable. En outre, bien que le sens du courant de la décharge n'influe pas sur la direction des projections, il est préférable que la flamme soit au pôle négatif, parce que, dans ce cas, le point E reste fixe tandis que, si la plaque métallique est au pôle négatif, le point E se déplace constamment. Mais le bec de gaz étant au pôle négatif, la flamme est dédoublée par l'étincelle comme cela était signalé au pa-

ragraphe 35 (*fig.* 10). Pour éviter cet inconvénient, grâce auquel les lames V_1, ..., V_3 peuvent être détruites, il faut que le diamètre du tube *t* ne soit pas inférieur à 1^{mm}. Avec ce diamètre, la flamme se dédouble très difficilement. Toutes ces conditions étant remplies, l'étincelle prend une direction déterminée qu'elle peut garder pendant plusieurs heures. Toutefois, les irrégularités inévitables du fonctionnement de l'interrupteur de la bobine produisent de petites fluctuations. Cependant, lorsque l'interrupteur est bien réglé, et qu'on ne le laisse pas se réchauffer en arrêtant le courant de temps en temps, on obtient une stabilité de l'étincelle tout à fait satisfaisante.

Dans toutes mes expériences, au cours desquelles j'ai obtenu 72 dépôts différents, l'étincelle avait la direction représentée sur la figure 22, c'est-à-dire à droite de la flamme si l'on regarde dans la direction perpendiculaire à une même paroi latérale S. De cette façon, l'étincelle aboutissant au point *x* (*fig.* 23) du bec de gaz, et cachée

Fig. 23.



les lames V par la flamme, passait en regard du milieu du bord *bc* des lames L. Le gaz devait être allumé avant l'introduction des lames de verre dans la boîte; pour ne pas introduire de matières étrangères, je l'allumai en faisant éclater l'étincelle entre la plaque P et le tube *t*,

et en ouvrant le robinet du gaz. La flamme une fois allumée, je la diminuai autant que possible et je plaçai les lames de verre, après quoi j'augmentai petit à petit la hauteur de la flamme. Lorsque la buée qui se forme sur les lames disparaît entièrement, je règle définitivement la hauteur de la flamme et je lance le courant dans la bobine.

La durée de l'expérience variait de 20 minutes à 8 heures suivant qu'on voulait avoir un dépôt sur la lame L_1 ou sur une des lames sus-jacentes. On obtient en 20 minutes un dépôt bien visible sur la lame L_1, mais sa formation sur les lames L_2 et L_3 est beaucoup plus lente; en revanche, la matière projetée s'y distribue sur une plus grande surface tandis que sur la lame L_1 elle n'occupe qu'un demi-cercle de 2^{mm} à 5^{mm} de rayon.

Les lames V_1, V_2 et V_3 étant protégées par la flamme restaient toujours sans dépôt, mais la lame V_4 se comporte de la même façon que la lame L_4, en recevant la matière projetée principalement sur la tranche *a*.

57. La vapeur du soufre est projetée autour de l'étincelle et se condense sur les lames de verre en petits grains transparents et dont l'agglomération forme des couches transparentes d'une teinte jaunâtre et d'une épaisseur qui va en diminuant, en s'éloignant du point de l'émission. En outre, quelle que soit la position de la lame, le dépôt présente toujours des maxima et des minima de densité qui se succèdent alternativement en dessinant sur les lames des arcs de cercle dont le nombre ne dépasse jamais 5 (3 maximum et 2 minimum).

La figure 24 est une microphotographie (grossissement = 30 diamètres) d'un dépôt qui s'est formé en 2 heures d'expérience, la lame se trouvant dans la position L_1. Le premier maximum se distingue difficilement sur cette figure; il occupe une très petite surface au bord de la ligne horizontale qui représente le bord *bc* de la lame; on voit ensuite une tache blanche qui est le premier mi-

nimum; les trois zones suivantes se distinguent fort bien. Le rayon de l'arc extérieur du dépôt en question est de $2^{mm},5$. Au delà de cette zone, les grains se déposent

Fig. 24.



sans aucun ordre apparent; mais leur volume augmente régulièrement en s'éloignant du point de l'émission. A une distance de 4^{cm} à 5^{cm} de l'étincelle, ils accusent une structure nettement cristalline et agissent sur la lumière polarisée. En prolongeant l'expérience pendant 8 heures, j'ai obtenu des cristaux de $0^{mm},1$ de longueur.

Au voisinage de l'étincelle les grains sont excessivement petits. Dans les trois zones de maximum de densité du dépôt, tous les grains sont à peu près de mêmes dimensions, de l'ordre de grandeur de 6×10^{-5} centimètres.

Le rayon et la largeur des zones sont d'autant plus grands que la lame recevant le dépôt se trouve plus haut. C'est ainsi que le rayon de l'arc extérieur sur la lame L_1

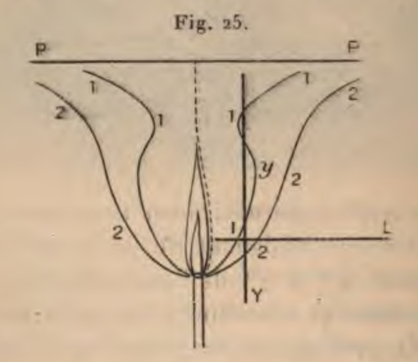
est de $2^{mm},5$, tandis que le même rayon sur une lame L peut atteindre 3^{cm}, suivant la hauteur de la flamme.

58. Ces zones circulaires correspondent aux lignes d'intersection des lames de verre avec les surfaces de niveau des températures de l'air entourant la flamme.

La zone du premier maximum correspond à la température à laquelle aucun des composés du soufre avec l'oxygène ne peut résister sans se dissocier, tandis que le dernier maximum doit correspondre à une température inférieure à celle de la composition du soufre avec l'oxygène.

D'après l'aspect des dépôts obtenus sur des lames placées à des hauteurs différentes, les surfaces de niveau des températures sont des figures de révolution engendrées par les courbes représentées sur la figure 25. Les

Fig. 25.

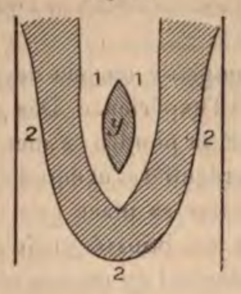


courbes 1, ..., 1 et 2, ..., 2 correspondent aux températures de combustion du soufre dans l'oxygène.

Aussi obtient-on des courbes de minima et de maxima de densité d'aspects différents selon la position des lames de verre. Sur des lames horizontales ces courbes sont des arcs de cercle, tandis qu'une lame verticale Y présente des courbes plus compliquées de la figure 26, où les noirs représentent les maxima et les blancs les minima de densité.

59. La projection du soufre autour de l'étincelle n'est pas un effet de température, parce qu'une élévation brusque de température aurait provoqué une augmen-

Fig. 26.



tation de pression égale pour toutes les directions. Dans ce cas, la projection de la matière aurait dû avoir lieu dans tous les sens, et une lame placée au voisinage de l'étincelle se recouvrirait d'un dépôt sur ses deux faces. Or, l'expérience prouve que tel n'est pas le cas et que les lames se recouvrent d'un dépôt d'une façon qui indique une orientation déterminée des trajectoires de la matière projetée. Ces trajectoires ont la direction des flèches de la figure 22, c'est-à-dire elles sont normales à l'étincelle.

Il en résulte que, *à chaque point de l'étincelle, les forces qui font éclater les molécules du gaz sont orientées dans le plan normal à la ligne du courant électrique.*

60. M. J. Borgmann a observé récemment [1] dans un tube évacué des mouvements de la matière orientés dans les plans normaux à la ligne du courant.

Suivant l'axe d'une ampoule cylindrique en verre se trouve fixé un fil de platine, relié à un des pôles d'une

---

[1] *Physikalish. Zeit.*, t. IV, p. 401, 1903 et *Journ. de la Soc. Phys.-Chim. de Saint-Pétersbourg*, 1903.

bobine de Ruhmkorff. La pression du gaz dans l'ampoule est réduite à 15^{cm} de mercure. Lorsqu'on décharge la bobine à travers un excitateur, des stratifications se produisent dans l'ampoule. Toutes les strates ont une position fixe dont l'axe commun se confond avec le fil de platine.

On met dans l'ampoule un peu de poudre très fine et légère et l'on refait l'expérience. Dès qu'on lance le courant dans la bobine, la poudre se met à se mouvoir et se dispose en couches régulières et équidistantes. Au-dessous de chacune des strates se place une couche de poudre.

Lorsque le vide est poussé jusqu'à 1^{mm}, les strates deviennent très pâles et l'on ne voit plus la poudre. Mais il suffit d'éclairer l'ampoule avec une source de lumière quelconque pour que la poudre devienne visible. On voit alors qu'elle exécute des mouvements tourbillonnaires très vifs. Chaque strate se trouve entourée d'un tourbillon de poudre, et ces mouvements continuent pendant 3 ou 4 minutes après l'arrêt du courant primaire de la bobine.

Dans ces expériences, les oscillations électriques qui se propagent le long du fil de platine engendrent dans le gaz environnant des forces mécaniques orientées dans les plans normaux à la ligne de propagation des oscillations.

En rapprochant ce fait du résultat de nos expériences ainsi que de celles de M. Nicolaëv (*voir* § 5), nous retrouvons l'image des lignes des forces donnée par Faraday, d'après laquelle une tension existe au sein du diélectrique suivant les lignes des forces et une pression dans la direction perpendiculaire.

Lorsque la force de cette pression dépasse la résistance des molécules, celles-ci éclatent, et leurs parties sont projetées normalement à la direction des lignes des forces électriques.

61. Grâce à cette projection de la matière autour de l'étincelle une pression se manifeste dans l'espace environnant. MM. Haschek et Mache ([1]) l'ont mesurée et ont trouvé qu'elle atteint 51,7 atmosphères, l'étincelle éclatant à air libre et ayant une longueur de 3^{mm}. Les calculs basés sur les déplacements des raies spectrales fournissent aussi des valeurs considérables pour la pression de l'étincelle ([2]).

Il est évident que, si cette pression dépassant 50 atmosphères s'exerçait dans toutes les directions, la vapeur métallique qui se produit sur les électrodes n'aurait pas pu pénétrer dans l'espace entre les deux pôles. Elle aurait été constamment repoussée en arrière, et l'étincelle n'aurait pas pu fournir les spectres métalliques.

Or, l'expérience prouve le contraire. La décharge initiale fournit le spectre de l'air et, immédiatement après, on aperçoit la vapeur métallique entre les deux électrodes.

Il faut donc conclure que la pression de l'étincelle ne s'exerce pas dans la direction de l'étincelle mais seulement dans les directions perpendiculaires à cette dernière, ce qui est conforme aux résultats des expériences énoncés au paragraphe 59.

CONCLUSIONS.

62. Faraday a établi que le diélectrique qui sépare deux conducteurs entre lesquels existe une différence de potentiel se trouve dans un état de polarisation spéciale, dénommée par lui *electrical strength*, ou *cohésion diélectrique*.

M. E. Bouty a étudié la *cohésion diélectrique* des gaz

([1]) *Wied. Ann.*, t. LXVIII, 1899, p. 240.

([2]) M. Mohler, *Astroph. Journ.*, t. IV, 1896, p. 175. M. Humphreys, *Ibid.* t. VI, 1897, p. 169.

et a démontré que sa limite supérieure, après laquelle le gaz devient conducteur, est une constante indépendante de la température, mais qui dépend de la quantité absolue du gaz renfermé dans un volume donné.

La cohésion diélectrique des gaz est, d'après M. E. Bouty, une propriété moléculaire.

63. M. Bouty a constaté, en outre, que le passage de l'état isolant à l'état conducteur est un phénomène instantané.

64. Les expériences de Feddersen et de MM. Schuster et Hemsalech ont prouvé que l'étincelle est constituée par un trait lumineux et par une auréole.

L'auréole est une traînée de particules métalliques lumineuses se déplaçant d'un pôle à l'autre avec une vitesse finie.

Le trait lumineux a lieu dans le gaz où éclate l'étincelle; il se manifeste par l'illumination des particules gazeuses.

65. M. J.-J. Thomson explique la décharge électrique dans les gaz par sa théorie corpusculaire des ions. D'après cette théorie l'étincelle est un courant de convection dont les véhicules sont des ions de signes contraires.

Dans cette explication on est obligé de recourir à l'hypothèse de l'existence préalable d'ions libres dans les gaz où éclate l'étincelle.

En plus, d'après cette théorie, l'étincelle électrique doit être précédée d'un courant de convection invisible, d'intensité croissante, ce qui donne lieu à un *retard* de la décharge.

66. Or, d'après les expériences de M. Bouty, le *retard* de la décharge ne se manifeste pas toujours.

Ce retard se manifeste souvent comme un phénomène parasite, lorsque toutes les précautions ne sont pas prises.

Ces précautions ayant été prises, on n'observe pas de retard. Donc, si ce phénomène existe, sa durée doit

être excessivement courte, inappréciable à l'observation directe.

L'existence d'un pareil retard n'a été constatée par personne, autant que nous sachions.

Ainsi donc, l'hypothèse sur laquelle repose la théorie corpusculaire de l'étincelle n'est pas confirmée par l'expérience.

D'autre part, le trait lumineux, qui est la phase initiale de la décharge électrique, n'est pas expliqué par cette théorie.

Au contraire, toutes les données expérimentales tendent à prouver que le trait lumineux est un phénomène instantané qui se manifeste par une illumination simultanée de tous les points du volume occupé par le trait lumineux de l'étincelle ou par l'effluve dans les gaz raréfiés.

La théorie corpusculaire des ions n'est donc pas suffisante pour expliquer le phénomène de l'étincelle électrique.

67. J'ai démontré, dans mes expériences, qu'un courant d'air créé par une flamme débarrasse l'étincelle de son auréole. Le trait lumineux, mis ainsi à nu, n'offre qu'un spectre de l'air, ce qui prouve qu'une étincelle peut se produire et durer sans qu'il y ait transport d'un pôle à l'autre de la matière arrachée à ces pôles.

L'auréole de l'étincelle est constituée par la vapeur métallique dégagée par les électrodes et transportée dans un seul sens du pôle positif vers le pôle négatif.

Le trait lumineux est une manifestation lumineuse de la dissociation brusque des molécules gazeuses sous l'influence du champ électrique, dont la valeur dépasse la limite déterminée par la *cohésion diélectrique* du gaz donné.

Cette dissociation est accompagnée d'une projection de matière autour de l'étincelle électrique.

Les trajectoires de la matière projetée sont orientées dans les plans normaux à l'étincelle.

68. Il résulte de ce qui vient d'être dit, que l'étincelle électrique se produit de la façon que voici :

Le champ électrique suscite dans les molécules d'un gaz, perpendiculairement aux lignes des forces électriques, des forces intérieures qui tendent à faire éclater ces molécules.

Lorsque la résistance des molécules est dépassée, elles éclatent avec un dégagement de lumière, les parties dissociées étant projetées perpendiculairement à l'étincelle : c'est le trait lumineux, la première phase de la décharge.

La matière, projetée de la sorte, exerce une pression sur le gaz entourant l'étincelle, tandis qu'un vide se produit le long de l'étincelle.

Sous la pression ambiante, ainsi que par l'action des forces électriques, le gaz et la vapeur métallique qui entourent les électrodes se précipitent dans ce canal et déterminent le transport de la matière. C'est le flux anodique ou l'auréole de l'étincelle.

Ces deux phénomènes principaux peuvent produire d'autres phénomènes secondaires qui, suivant les conditions extérieures de l'expérience, modifient l'apparence de la décharge et masquent le phénomène principal.

SUR L'EMPLOI DU CALCIUM POUR LA PRÉPARATION DE L'ARGON;

PAR MM. H. MOISSAN ET A. RIGAUT.

Dans des recherches antérieures, l'un de nous a démontré précédemment que le métal calcium se combinait avec énergie à l'azote au rouge sombre en fournissant un azoture cristallisé, de couleur marron, ayant pour formule Ca^3Az^2 ([1]). De plus, ce calcium s'unit aussi avec facilité à l'hydrogène au rouge sombre pour donner un hydrure cristallisé CaH^2 et comme, dans la préparation de l'argon, il se produit toujours une notable quantité d'hydrogène, nous avons pensé que ce corps simple pouvait être employé pour fixer tout à la fois l'azote et l'hydrogène d'un mélange gazeux.

Dans leurs belles recherches sur la découverte de l'argon, lord Rayleigh et Sir William Ramsay ont utilisé, tout d'abord, l'action de l'étincelle électrique sur le mélange d'oxygène et d'azote pour séparer l'argon de l'air atmosphérique. Par la suite, ils ont employé le magnésium qui retient l'azote sous forme d'azoture; enfin, dans des expériences plus récentes, Sir William Ramsay ([2]) s'est servi du procédé indiqué par M. Maquenne ([3]) : action d'un mélange de chaux et de magnésium sur l'azote atmosphérique.

L'étude de la préparation de l'argon par l'action des étincelles d'induction sur un mélange d'oxygène et d'azote atmosphérique a été reprise dernièrement par M. Auguste Becker ([4]).

([1]) H. MOISSAN, *Recherches sur le calcium et ses composés* [*Ann. de Chim. et de Phys.* (I), t. XVIII, 1899, p. 289].

([2]) RAMSAY, *Proceedings of the Royal Society*, t. VIII, 1898, p. 183 et W. TRAVERS, *Study of gazes*.

([3]) MAQUENNE, *Sur la fixation de l'azote par les métaux alcalino-terreux* (*Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 1147).

([4]) AUGUSTE BECKER, *Ueber die Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken* (*Zeitschrift für Elektrochemie*, n° 30, 23 juil. 1903, p. 600).

La méthode chimique que nous indiquons ne peut être employée qu'en utilisant la circulation du gaz dans tout l'appareil, circulation que nous obtenons avec facilité au moyen d'une trompe à mercure.

Cette préparation comprend quatre opérations :

A. Préparation de 100^l d'azote de l'air;

B. Enrichissement de l'azote en argon;

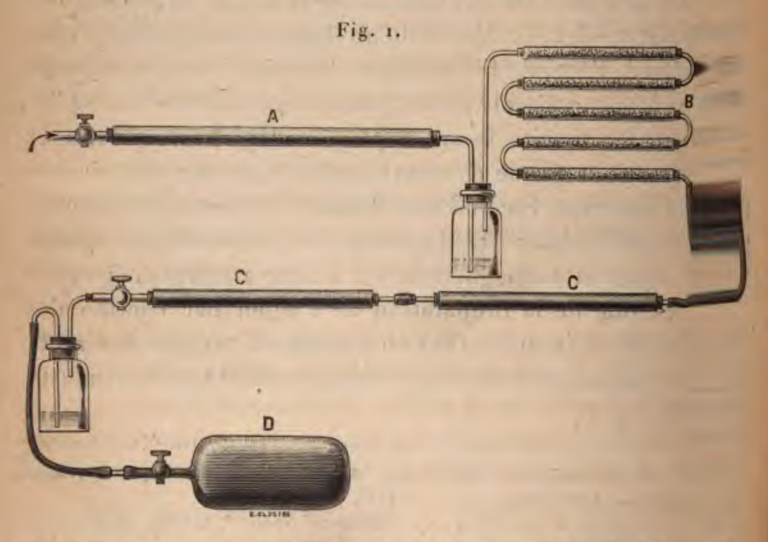
C. Première purification;

D. Seconde purification par circulation sur le calcium.

A. *Préparation de* 100^l *d'azote atmosphérique.* — Cette opération se fait un moyen de deux tubes d'acier de $1^m,20$ de longueur et de $0^m,03$ de diamètre remplis de tournure de cuivre tassée, préalablement oxydée à l'air, puis réduite dans l'hydrogène. Le gaz est introduit par aspiration dans un gazomètre à eau.

B. *Enrichissement de l'azote en argon.* — Le gaz

Fig. 1.



obtenu précédemment traverse d'abord un tube de fer A de 1^m rempli de tournure de cuivre (*fig.* 1), puis un sécheur formé d'un flacon à acide sulfurique et de cinq tubes horizontaux de $0^m,50$ remplis de fragments de potasse

:fondue au creuset d'argent. Le gaz passe ensuite dans eux tubes de fer C de $0^m,80$ de longueur contenant n mélange de cinq parties de chaux vive en poudre fine t de trois parties de poudre de magnésium bien exempte 'huile et d'aluminium. Chaque tube renferme une charge e 120^g.

Le tube A qui contient la tournure de cuivre est porté au ouge, puis on chauffe les deux tubes à mélange de chaux t de magnésium en ayant soin de laisser ouvert le robinet ui se trouve à l'extrémité du dernier tube. Dans ces onditions, il se dégage une petite quantité de gaz hydroène provenant de l'absorption de l'humidité par les oudres au moment de leur mélange. La présence conante de cet hydrogène dans les manipulations, ainsi que ous le faisions remarquer précédemment, est une des fficultés de la préparation. Lorsqu'on s'est assuré, au oyen d'un laveur à acide sulfurique placé après le robiet dont nous parlions plus haut, que tout dégagement hydrogène est terminé, on adapte, à l'extrémité de l'apareil, un sac vide en caoutchouc de 15^l. On ferme le obinet et, grâce à la pression du gazomètre, on fait asser dans l'appareil les 100^l d'azote qui, en 2 heures, iminuent de volume et sont ramenés à 10^l de gaz recueils dans le sac de caoutchouc. Ce gaz renferme 10 pour oo d'argon. Dans des expériences préliminaires, nous ous servions, pour recueillir le gaz enrichi d'argon, d'un azomètre à eau et, à cause de la solubilité de l'argon ans ce liquide, nous avions un rendement beaucoup plus aible. Nous avons dès lors remplacé le gazomètre par un ac de caoutchouc de bonne qualité qui permet un maiement du gaz beaucoup plus facile.

La chaux qui sert dans nos expériences a été obtenue e la façon suivante : du marbre blanc exempt de silice st calciné au four Perrot pendant 4 heures. Après refroiissement, la chaux vive ainsi obtenue est passée au mis de soie, puis hydratéepar une petite quantité d'eau

distillée. Après qu'elle s'est délitée complètement, cette poudre est calcinée pendant 3 heures à une température mesurée de 1000°.

Le magnésium employé est en poudre très fine. On s'assure, au préalable, qu'il est bien exempt d'aluminium. Il est lavé ensuite à l'éther sec, par digestion d'abord, puis sur un entonnoir de Buchner, enfin essoré à la trompe et séché à 110°.

Les tubes de verre, séchés avec soin, sont remplis du mélange préparé dans un mortier chaud, avec le métal sortant de l'étuve et l'oxyde pris dans le creuset encore tiède.

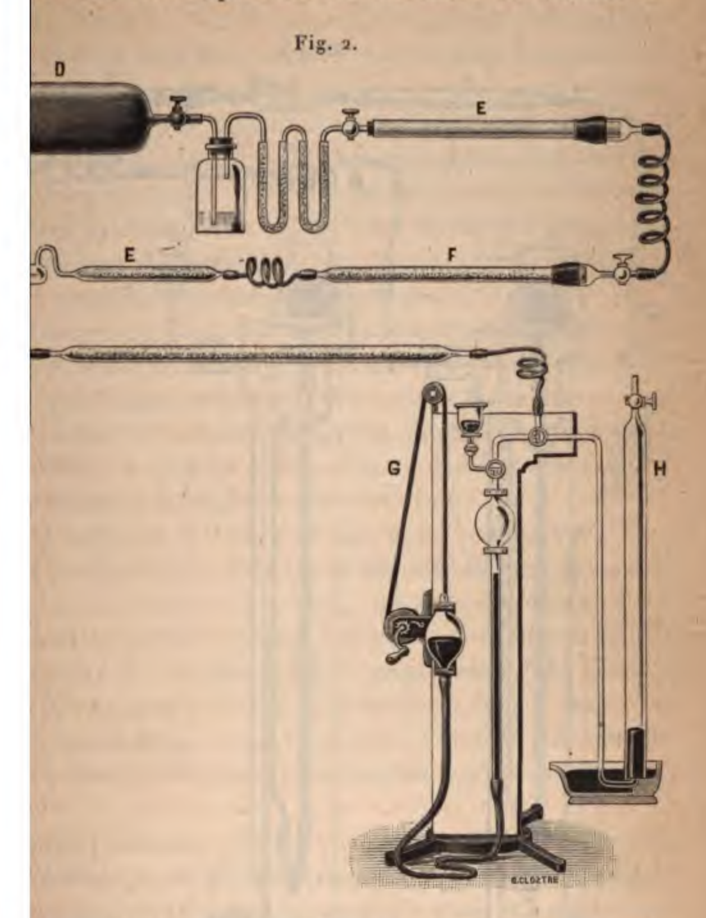
C. *Première purification.* — Le sac de caoutchouc D contenant l'azote à 10 pour 100 d'argon est relié à un petit sécheur (*fig.* 2) qui communique au moyen d'un robinet tenant le vide avec un gros tube en porcelaine de Berlin E de 35^{mm} de diamètre et de $0^{m},85$ de longueur. Ce tube est chauffé dans un four Mermet et il peut recevoir une gargousse de tôle perforée contenant 80^{g} du mélange chaux et magnésium.

Un second tube en verre d'Iéna se trouve à la suite du premier; il contient 70^{g} du même mélange. Il est mis en communication avec un troisième tube plus petit et rempli d'oxyde de cuivre.

Après ce dernier tube se trouve un petit condenseur à acide sulfurique pour retenir l'eau formée et enfin un long tube dessiccateur à ponce sulfurique et potasse. Cet appareil est mis en communication par un robinet à trois voies avec une pompe à mercure G qui permet de recueillir le gaz et de l'envoyer, par un tube abducteur, dans une grande éprouvette de $0^{m},85$ de hauteur et d'une capacité de 1100^{cm^3}. Cette éprouvette H est reliée à la trompe par un tube de plomb en spirale qui lui permet une certaine mobilité. Cet artifice ajouté à la trompe nous sert à obtenir facilement la circulation du gaz dans tout l'appareil. Les tubes étant chauffés, on fait passer lentement le gaz

s la pompe à mercure, puis on l'envoie dans la grande
ouvette. Cette opération recommencée une dizaine de

Fig. 2.

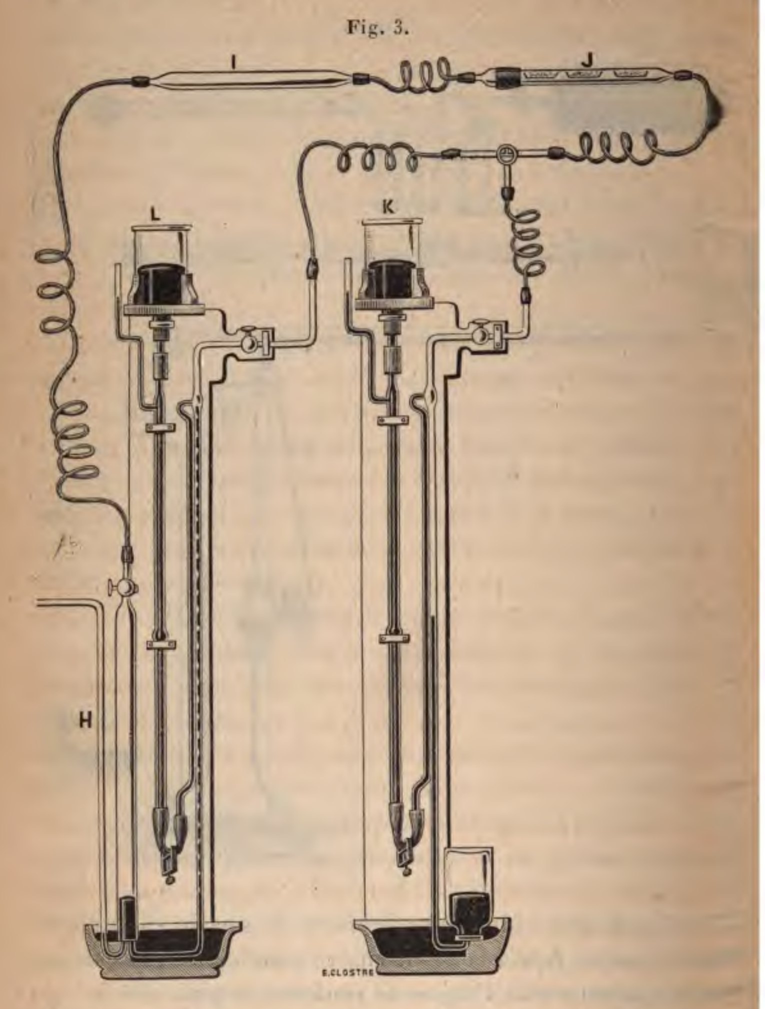


permet de vider complètement le sac de caoutchouc
heures. Après cette première purification, le gaz que
obtient est de l'argon ne renfermant plus que 5 à 10
r 100 d'azote.

. *Seconde purification par circulation sur le cal-*
n. — La grande éprouvette H, dont nous avons parlé
édemment, porte, à sa partie supérieure, un robinet

de verre. Elle est mise en communication avec un premier tube I (*fig.* 3) en verre d'Iéna renfermant 45g du mélange

Fig. 3.



chaux-magnésium; puis avec un deuxième tube de même verre J contenant quatre nacelles de nickel, dans lesquelles se trouvent 5g à 6g de calcium métallique en petits cristaux. Deux trompes à mercure sont mises en communication

avec cet appareil au moyen d'un robinet à trois voies : la première de ces trompes K sert à faire le vide dans l'appareil au début de l'expérience et à l'extraction du gaz à la fin ; la deuxième L est utilisée pour obtenir la circulation du gaz dans les deux tubes portés au rouge sombre. Dans ces conditions, la petite quantité d'azote que renfermait encore l'argon, ainsi que l'hydrogène produit dans le tube à mélange de chaux et de magnésium, sont complètement retenus par le calcium métallique. Après une circulation de 3 heures, on recueille le gaz dans des flacons de 250$^{cm^3}$ lavés préalablement avec du gaz argon.

Il faut avoir soin dans ces expériences de ne pas ouvrir le tube à calcium pendant toute la durée de la préparation, sans quoi la plus petite trace d'humidité fournit au contact de l'azoture de calcium une petite quantité de gaz ammoniac dont on ne peut se débarrasser par la suite que par un traitement spécial à l'acide sulfurique.

Les appareils qui servent aux deux purifications sont entièrement formés de tubes de verre réunis par des tubes de plomb au moyen de mastic à la gomme laque. Pour donner aux tubes de plomb une certaine élasticité on les contourne en spirales, comme nous l'avons fait pour la grande éprouvette. L'appareil est assez long à disposer ; aussi, étant donné le grand nombre de joints à la gomme laque, faut-il s'assurer au préalable qu'il tient bien le vide.

Deux personnes peuvent poursuivre simultanément les différentes phases de cette préparation ; et, lorsque l'appareil est monté, elles peuvent produire d'une façon continue 1^{l} de gaz argon en 12 heures.

Après l'expérience on remarque que les tubes qui contiennent le mélange de magnésium et de chaux vive ont une couleur jaune verdâtre qui ne rappelle en rien la teinte marron de l'azoture de calcium.

Nous avons fait sur ce point un assez grand nombre d'expériences en faisant varier les proportions de chaux

et de magnésium ou en utilisant un mélange de chaux et de calcium et nous avons reconnu, d'après le volume d'azote absorbé, que c'était toujours l'azoture Ca^3Az^2 qui se produisait. Seulement cet azoture, grâce à la température développée par la réaction, est toujours noyé dans une notable proportion d'azoture jaune de magnésium.

D'ailleurs, la vitesse de l'absorption varie beaucoup suivant la manière dont on chauffe : avec les tubes de fer bons conducteurs et chauffés brusquement elle est très rapide, comme si la réduction de la chaux par le magnésium était plus complète. D'une façon générale on a intérêt à déterminer une combinaison brusque qui dégage beaucoup de chaleur, ce qui permet à l'azoture de magnésium de se former. On sait que le magnésium chauffé seul absorbe très lentement l'azote.

Pour reconnaître si l'argon obtenu par cette méthode est pur nous avons tout d'abord étudié le spectre qu'il fournit au moyen de l'étincelle d'induction. Ce spectre ne présente aucune des cannelures violettes de l'azote et nous donne les lignes caractéristiques de l'argon. Enfin nous avons additionné ce gaz d'une petite quantité d'oxygène pur et nous avons reconnu que, soumis à l'étincelle d'induction pendant plusieurs heures, il ne donnait plus de vapeurs rutilantes et que son volume ne diminuait pas lorsque l'expérience était faite en présence d'une solution alcaline. Dans l'un de nos essais, nous avions pris $9^{cm^3},2$ d'argon. Après passage d'étincelles pendant 4 heures puis absorption de l'oxygène, nous avons retrouvé le même volume de $9^{cm^3},2$.

En résumé, cet appareil, bien qu'un peu compliqué, permet d'obtenir de l'argon pur et en notable quantité. Nous avons préparé ainsi plusieurs litres d'argon que nous avons utilisé dans différentes recherches et dont une partie prêtée à M. Bouty a été soumise à des expériences délicates qui, elles aussi, ont servi à en vérifier la pureté.

SUR LE POUVOIR ÉMISSIF ET LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES ALLIAGES;

PAR MM. E. HAGEN ET H. RUBENS.

Dans un Mémoire récent [1], nous avons prouvé que la relation suivante :

$$(100 - R)\sqrt{\varkappa} = C_\lambda = \frac{K}{\sqrt{\lambda}}$$

existe entre la conductivité électrique $\varkappa$ des métaux [2], leur pouvoir réfléchissant R pour des ondes longues, et la longueur d'onde λ de ces rayons [3]. Dans cette formule, $(100 - R)$ peut être caractérisé comme coefficient d'absorption [4]. Pour les métaux examinés, cette grandeur a été déduite de la mesure du pouvoir réfléchissant dans la région spectrale de 1^μ à 14^μ; pour la longueur d'onde $\lambda = 25^\mu,5$, nous avons fait usage du pouvoir émissif déterminé directement.

En tenant compte de tous les métaux examinés, on trouve pour la constante K à peu près la même valeur moyenne dans les différentes régions du spectre infra-rouge jusqu'aux plus grandes longueurs d'onde. En effet,

Pour $\lambda = 4^\mu$:	$C_4 = 19,4$,	$K = 38,8$,
» $\lambda = 8^\mu$:	$C_8 = 13,0$,	$K = 36,8$,
» $\lambda = 12^\mu$:	$C_{12} = 11,0$,	$K = 38,1$,
» $\lambda = 25^\mu,5$:	$C_{25,5} = 7,36$,	$K = 37,2$.

(1) *Verhandl. d. deutschen Phys. Gesellsch.*, t. V, p. 113 et 145, 1903. *Ann. d. physik*, 4e série, t. XI, 1903, p. 873, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. I, 1904, p. 185.

(2) $\varkappa$ est la valeur réciproque de la résistance en ohms que possède un conducteur du matériel en question, d'une longueur de 1^m et d'une section de 1^{mm^2}.

(3) La longueur d'onde λ est exprimée en μ.

(4) Par le *coefficient d'absorption* $(100 - R)$ nous sous-entendons la quantité d'énergie qui entre dans les métaux et y est absorbée, quand on fixe l'énergie incidente à 100. R est le pouvoir réfléchissant exprimé en centièmes de l'énergie de la radiation incidente.

Mais les écarts individuels entre chaque métal pris isolément et la valeur moyenne de K diffèrent beaucoup avec la longueur d'onde. Pour $\lambda = 4^\mu$ la grandeur de K varie très considérablement d'un métal à l'autre (écart moyen 21 pour 100). Pour 8^μ et 12^μ la variation est déjà beaucoup plus petite, et pour $\lambda = 25^\mu,5$ toutes les observations, à l'exception d'une seule, sont rendues par la formule ci-dessus dans la limite des erreurs des mesures.

Il résulte des travaux de MM. Drude (¹), Cohn (²), Planck (³) que la loi trouvée par nos expériences peut, pour des ondes suffisamment longues et des conducteurs assez bons, être déduite de la théorie électromagnétique de la lumière, si l'on ne considère pas l'influence des oscillations et des résonances moléculaires. D'après la théorie de Maxwell la constante K est égale à

$$2\sqrt{\frac{10^{13}}{v}}.$$

En prenant pour la vitesse de la lumière v sa valeur numérique 3.10^{10} cm/sec, on trouve $K = 36,50$ en bon accord avec les nombres obtenus par nos expériences.

Le présent Mémoire est une suite de notre précédent travail et se rapporte à une série d'expériences instituées en vue de soumettre à un nouvel examen la loi exprimée par l'équation donnée plus haut.

Nous avons voulu, dans ces nouvelles recherches, examiner une série aussi grande et aussi variée que possible d'alliages, afin de voir si la relation trouvée a une validité universelle aussi pour les alliages. Notre Mémoire précédent avait été consacré essentiellement aux métaux purs, et les quelques alliages examinés, bien qu'ayant parfaite-

(¹) P. DRUDE, *Physik der Aethers*, 1894, p. 574; formule (66).
(²) E. COHN, *Das electromagnetische Feld*, 1900, p. 444.
(³) M. PLANCK, *Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Berlin*, 1903, p. 278.

ment confirmé la règle trouvée, nous ont semblé exiger un complément de recherches.

Dans ce but, nous avons ajouté 16 alliages aux 5 déjà examinés. Ils se composent, en groupements variés, des métaux : Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Zn, Cd, Sn, Pb, Al, Mg, Bi, Cu. La conductivité de ces alliages varie entre $\varkappa = 30$ et $\varkappa = 1$ pour la température à laquelle le pouvoir émissif a été observé.

Suivant un aimable conseil de M. Ch.-Ed. Guillaume nous avons donné des soins particuliers aux alliages du fer et du nickel. Les mesures de M. Guillaume ont montré que la conductivité des aciers au nickel varie considérablement selon leur composition, présentant, en fonction de la teneur en nickel, un minimum accusé à environ 30 pour 100 Ni ($\varkappa_{\text{min.}} = 1,17$ environ). A partir de ce minimum la courbe remonte rapidement des deux côtés jusqu'aux conductivités de l'acier pur et du nickel. Grâce à l'aimable intervention de M. Guillaume la Société de Commentry-Fourchambault et Decazeville a bien voulu mettre à notre disposition, à titre gracieux, un grand nombre d'échantillons d'acier au nickel, dont chacun nous a été fourni sous la forme de plaques et de fils, avec des analyses complètes. Nous sommes heureux de remercier ici la Société de Commentry-Fourchambault de sa libérale contribution à notre travail.

Les aciers au nickel sont très propres à l'examen de la loi d'émission. Ils prennent un très beau poli et, comme nous l'avons vu, leur conductibilité est faible et varie beaucoup suivant leur composition.

Mais il est une propriété particulière de quelques-uns de ces alliages qui les rend extrêmement propres à notre but : c'est qu'ils peuvent exister sous deux modifications absolument différentes et tout à fait stables dans un grand intervalle de température. De ces deux modifications l'une est magnétique et l'autre non magnétique. Leurs résisti-

vités étant extrêmement différentes, leur pouvoir émissif pour de grandes longueurs d'onde doit subir, dans la transformation, un changement correspondant. Les deux transformations inverses s'opèrent simplement par un refroidissement dans l'air liquide, ou par une chauffe à environ 550°C.

Nous avons déjà montré que, à l'état solide, le bismuth constitue la seule exception à notre loi (¹). Dans le présent travail, nous avons soumis les qualités du bismuth à un nouvel examen dans deux directions : nous avons d'abord cherché si les changements de la résistivité, que le bismuth solide montre pour le courant stationnaire dans le champ magnétique, se retrouvent dans un changement correspondant du pouvoir émissif. Mais les expériences faites avec des champs jusqu'à 6000 C. G. S. ont donné un résultat absolument négatif. Il a été tout aussi impossible de constater une influence du champ magnétique sur la diathermancie d'une plaque de bismuth (épaisseur $60^{\mu\mu}$) pour des radiations de grande longueur d'onde.

De plus, nous avons examiné pour leur pouvoir émissif le bismuth pur et aussi quelques alliages du bismuth fondu. Nous avons trouvé ainsi que ces substances sont tout à fait normales à l'état liquide, c'est-à-dire qu'elles sont exactement conformes à notre loi.

Les grands avantages que présente la détermination du coefficient (100 — R) par le pouvoir émissif, par rapport à sa mesure par le pouvoir réfléchissant (²), nous ont déterminés à limiter cette recherche à l'observation du pouvoir émissif pour la longueur d'onde $\lambda = 25^{\mu},5$, isolée du faisceau incident par trois réflexions sur des plaques

(¹) Le pouvoir émissif du bismuth solide était 2,54 fois plus grand que la valeur calculée par la conductivité pour un courant stationnaire en se basant sur la théorie de Maxwell (25,6 au lieu de 10,09).

(²) Voir *Verhandl. d. deutsch. Phys. Gesellsch.*, t. V, p. 118 et 145, 1903 et *Ann. d. Phys.*, 4ᵉ série, t. XI, 1903, p. 888.

de fluorine. L'arrangement des appareils était dans tous les détails identique à celui déjà décrit par nous. Pour l'examen des métaux fondus nous avons employé le même procédé qui nous avait déjà servi pour la recherche du pouvoir émissif du mercure.

Dans le présent travail, nous avons donné des soins particuliers à l'exacte détermination de la conductivité des métaux et des alliages examinés. Lorsque nous n'avons pas eu à notre disposition des fils ou des barres de la même coulée que le disque examiné pour son pouvoir émissif, nous avons toujours tourné un anneau étroit enlevé au bord du disque, pour en fabriquer ensuite, par étirage, un long fil, absolument cylindrique. Pour le magnalium seul nous n'avons eu ni l'un ni l'autre. Il n'existait pas de barre de la même coulée, et l'on ne pouvait pas déterminer la conductivité à l'aide d'une partie de la plaque même, en raison de la difficulté de travail que présente cet alliage. L'écart relativement grand, par rapport à la moyenne, que montre justement cette substance n'est certainement qu'apparent; il résulte, sans doute, du fait que le cylindre employé pour la détermination de la conductivité contenait 6 pour 100 d'aluminium en plus que la plaque examinée pour son pouvoir émissif (1). La conductivité de tous les métaux a été déterminée non seulement à la température du laboratoire (18°), mais encore à la température qu'avait la plaque pour l'expérience sur l'émission. Cette température variait sensiblement d'une expérience à l'autre.

Le Tableau suivant contient toutes les valeurs observées :

---

(1) Pour la composition du miroir de magnalium l'analyse a donné 68 Al + 32 Mg, tandis qu'on a trouvé 74 Al + 26 mg pour la composition de la barre cylindrique, employée pour la mesure de la résistance.

Alliages.	Composition.	χ_{18}.	t.	χ_t.	$(100-R)=J_t$.	$C_{25,5}=(100-R)\sqrt{\chi_t}$.
Argent (800 pour 1000)	80 Ag + 20 Cu	42,3	175°	29,6	1,34	7,30
Laiton	35 Zn + 65 Cu	15,0	173	12,2	2,06	7,19
Or (8 carats)	33,3 Au + 9 Ag + 57,7 Cu	9,78	176	8,76	2,40	7,10
Cuivre jaune*	85,6 Cu + 7,4 Zn + 6,3 Sn	7,89	170	7,05	2,70	7,16
Magnalium	68 Al + 32 Mg	4,46	174	4,05	4,29	(8,63)
Patentnickel P*	80 Cu + 20 Ni	3,81	170	3,69	4,05	7,77
Platine-argent	$33\frac{1}{3}$ Pt + $66\frac{2}{3}$ Ag	3,24	174	3,12	4,17	7,37
Patentnickel M*	75 Cu + 25 Ni	2,94	170	2,86	4,45	7,53
Manganine*	84 Cu + 4 Ni + 12 Mn	2,38	170	2,37	4,63	7,16
Constantan*	60 Cu + 40 Ni	2,04	170	2,04	5,20	7,43
Alliage de Brandes et Schünemann 01	66 Cu + 32 Sn + 2 Ag	2,20	158	2,00	4,93	6,98
Nickel-étain	48 Ni + 52 Sn	1,72	158	1,59	5,80	7,32
Alliage de Brandes et Schünemann 98	32 Cu + 34 Sn + 29 Ni + 5 Fe	1,62	165	1,55	5,78	7,20
Alliage de Rose (liquides)	2 Bi + 1 Sn + 2 Pb		123	1,083	7,25	7,53
Alliage de Wood (liquides)	4 Bi + 1 Sn + 2 Pb + 1 Cd		135	0,995	7,43	7,42
Bismuth (liquides)			285	0,775	9,50	(8,35)
Acier*		5,53	170	3,53	3,66	6,91
Aciers au nickel	24,1 pour 100 Ni	1,300	166	1,142	6,55	7,01
	28,7 »	1,180	166	1,066	6,77	7,00
	36,1 »	1,242	170	1,069	7,32	7,57
	46,4 »	2,097	173	1,340	6,45	7,46
	56,2 »	2,873	173	1,73	5,65	7,43
	70,3 »	3,48	173	2,21	5,05	7,51
Nickel*		8,50	176	5,26	3,20	7,33
Acier au nickel, refroidi dans l'air liquide	24,1 »	2,05	177	1,618	5,50	7,00
	28,7 »	2,01	177	1,568	5,80	

Valeur moyenne de $C_\lambda = 7,29$; $K = 7,29\sqrt{25,5} = 36,8$. | 7,27

Les alliages sont rangés selon leur conductivité, à xception des aciers au nickel, qui forment un groupe écial. Les alliages marqués d'un astérisque et les dates rrespondantes sont reproduits d'après le Tableau IV de tre précédent Mémoire. Au début et à la fin de la série s aciers au nickel, se trouvent aussi nos résultats ouvés autrefois pour les deux métaux purs. Mais, pour acier, la conductivité a été déterminée de nouveau, en servant du procédé décrit plus haut. Cela explique la ifférence entre ces nombres et ceux de notre travail récédent.

La constance du produit $(100 - R)\sqrt{x} = C_\lambda$ est très tisfaisante si l'on tient compte des erreurs d'observation ui, pour les mesures de l'émission, peuvent facilement onter à quelques pourcents. Les aciers au nickel mé-tent une attention toute spéciale, à cause de l'exactitude ec laquelle ils suivent notre loi d'émission. D'abord, les liages de différentes teneurs en nickel montrent un pou-ir émissif tout à fait correspondant à leur conductivité. e plus, les deux alliages contenant 24 et 29 pour 100 de ckel, qui existent à l'état magnétique et à l'état non agnétique, y montrent des pouvoirs émissifs tout à fait fférents, correspondant à leur résistivité, dans ces deux ats. Ces deux alliages subissent après leur transforma-on (refroidissement dans l'air liquide) un changement considérable de structure, et une telle altération de ur surface, qu'il fallait les repolir pour pouvoir conti-ier les recherches. Au contraire, la surface des alliages versibles n'était point du tout changée après le refroi-ssement à $-190°$ et l'on a trouvé pour ces alliages le ême pouvoir émissif qu'auparavant. Les valeurs pour la nductivité des aciers au nickel données dans le Ta-eau ne sont pas tirées des observations de M. Guillaume, ais déterminées par nous avec l'aide des fils livrés par Société de Commentry-Fourchambault. L'accord de nos

mesures de résistance avec celles de M. Guillaume, citées plus haut, est satisfaisant mais non absolu. Les petites divergences s'expliquent suffisamment par de minimes différences de composition.

Le bismuth liquide a toujours montré une légère oxydation de la surface, à cause de la haute température d'émission. Cette oxydation était inévitable, quoique la surface du métal liquide eût été renouvelée à l'aide d'une spatule, avant chaque mesure d'une déviation du galvanomètre. Pourtant, peu de secondes après, la nouvelle couche d'oxyde devenait visible. Ce changement de surface se manifeste aussi pour les alliages Rose et Wood à l'état liquide; mais, en se limitant, avec ces alliages, à des températures inférieures à 140°, on obtenait une surface sans oxydation perceptible pendant une déviation du galvanomètre. Les nombres du Tableau montrent que ces trois substances suivent notre loi. L'anomalie du bismuth n'existe qu'à l'état solide. Et ce n'est aussi que le bismuth solide qui montre l'effet caractéristique de Hall et un changement considérable de résistance dans le champ magnétique (¹). Ces anomalies sont dues, sans aucun doute, à la structure cristalline de ce métal. Si, en considérant toutes les valeurs de C_λ observées pour les différents alliages, on calcule la valeur moyenne en ne supprimant que les nombres obtenus pour le magnalium et le bismuth liquide, il résulte

$$C_\lambda = 7,29, \qquad \text{d'où} \qquad K = 36,8.$$

Ces nombres concordent dans la limite des erreurs, non seulement avec les valeurs $C_\lambda = 7,33$ et $K = 37,0$, obtenues pour les métaux purs (²), mais encore avec

(¹) P. Drude et W. Nernst, *Wied Ann.*. t. XLII, 1891, p. 568.

(²) Outre les 12 métaux purs, cités dans notre recherche précédente, nous avons récemment examiné le palladium pour son pouvoir émis-

celles calculées en partant de la théorie de Maxwell, $C_\lambda = 7,23$, $K = 36,5$.

L'écart moyen des différents produits $(100 - R)\sqrt{x}$ par rapport à la valeur moyenne $C_\lambda = 7,28$ ne monte ici qu'à 2,5 pour 100, à peine la moitié de celui trouvé dans notre recherche précédente. La cause de cet accord plus parfait réside sans doute dans le fait que, dans les présentes expériences, nous avons toujours déterminé la conductivité et le pouvoir émissif pour le même échantillon.

SUR LE DIASTOLOSCOPE, NOUVEL APPAREIL D'OPTIQUE DESTINÉ A OBTENIR DE TRÈS FORTS GROSSISSEMENTS ET A MESURER DE TRÈS PETITS DÉPLACEMENTS D'OBJETS LUMINEUX;

PAR M. C. CHABRIÉ.

1° PRINCIPE DE LA CONSTRUCTION DE L'APPAREIL.

Dans les appareils employés en Optique, on s'est appliqué à obtenir des images géométriquement semblables aux objets, de sorte qu'en appelant x une dimension de l'objet et y la dimension correspondante de l'image, on a

$$y = ax,$$

a étant un nombre atteignant difficilement 2000 dans la pratique et représentant le grossissement.

Je me suis demandé s'il ne serait pas plus avantageux de produire des images déformées, mais très amplifiées, en utilisant des propriétés géométriques de transforma-

sif. La plaque examinée a donné les valeurs suivantes : $x_{18} = 5,82$, $x_{165} = 4,52$, $J_{165} = 3,57$, $C_\lambda = J_{165}\sqrt{x_{165}} = 7,59$.

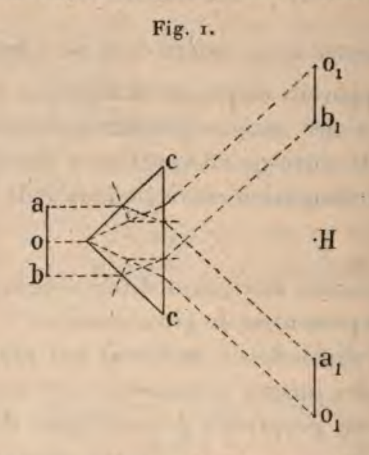
Les chiffres montrent que notre plaque de palladium n'était pas pure, car la conductivité du palladium pur à 18° est 9,33, d'après les mesures de MM. Jaeger et Diesselhorst. Cette observation fournit une nouvelle confirmation de notre loi d'émission.

tion des figures sous l'influence des phénomènes de la réfraction. On pourrait ensuite, par une construction géométrique inverse faite sur le papier, à l'échelle arbitraire que l'on choisirait, rétablir sur un dessin les objets représentés dans leurs rapports réels.

Dans cet ordre d'idées, on peut se proposer de construire un appareil dans lequel les dimensions des objets devenant de plus en plus petites donneraient des images décroissant moins rapidement.

Mais il semble qu'au lieu de chercher à avoir des images dont la grandeur varierait dans le même sens que celle de l'objet, on aurait plutôt intérêt à obtenir des images de plus en plus grandes lorsque les objets seraient de plus en plus petits. Alors la relation $y = \frac{1}{x}$ serait avantageuse à réaliser pratiquement, semble-t-il. Il est cependant aisé de voir qu'elle présenterait l'inconvénient de

Fig. 1.

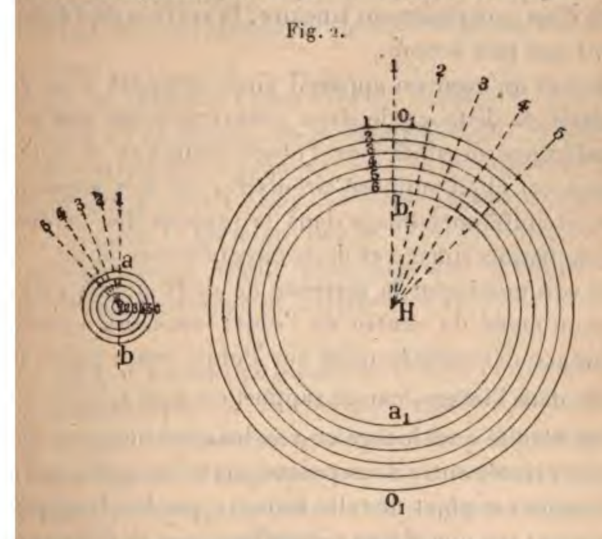


donner des images tendant très vite vers l'infini, lorsque les objets tendraient vers zéro, ce qui aurait pour conséquence d'avoir des images peu nettes et trop pâles.

Il serait préférable d'obtenir des images tendant vers une quantité finie, assez grande pour être facilement

ue lorsque les objets tendraient vers zéro. C'est avec
ention de réaliser un appareil présentant cet avan-
que j'ai imaginé la disposition suivante :
oit *cc* (*fig.* 1) la section d'un cône de cristal à base
ılaire par le plan de figure et *ab* la section d'un disque
ulaire représentant un objet lumineux éclairé par un
ceau de lumière parallèle par le même plan.
'objet *ab* fera son image sur un écran en $o_1 a_1$ et $o_1 b_1$
comme le montre la figure, l'axe du cône est perpen-
ılaire au plan du disque en son milieu *o*.
ans l'espace, l'image du disque circulaire sera donc
née par la figure engendrée par la rotation de $a_1 o_1$ ou
, tournant autour de l'axe qui joindrait le point *o* au
ıt H.
i nous rabattons sur le plan de figure le disque lumi-

Fig. 2.



x et son image, cette image est représentée par la por-
ı de plan comprise entre les deux cercles ayant pour
tre commun le point H, et pour diamètre, le premier
$_1$, le second $a_1 b_1$ (*fig.* 2).

Nous ferons cette remarque fondamentale que, plus un point sera voisin du centre dans le disque-objet, plus son image sera voisine de la plus grande circonférence $o_1 o_1$. Donc, si nous considérons l'objet lumineux comme formé de petites circonférences concentriques, chacune d'elles donnera pour image une circonférence dont le rayon toujours compris entre Ha_1 et Ho_1 sera d'autant plus grand que la circonférence prise dans l'objet lumineux sera plus petite.

Le grossissement peut être représenté par le rapport de la *circonférence-image* à la *circonférence-objet*. Lorsque, à la limite, la circonférence-objet se réduira au centre de rayon nul, son image sera représentée par la circonférence $o_1 o_1$ de rayon fini. A ce moment le grossissement serait infini. On voit qu'il s'agit en somme ici plutôt d'un grossissement linéaire, la surface de l'élément n'étant que peu accrue.

On voit qu'avec un appareil ainsi composé d'un cône de cristal, la distance de deux points pris sur une petite circonférence dessinée sur l'objet lumineux et concentrique à cet objet supposé circulaire, est très augmentée sur la circonférence-image dans le rapport des rayons de la circonférence-image et de la circonférence-objet.

On voit aussi que la distance de deux points pris sur un rayon mené du centre de l'objet lumineux à une circonférence déterminée prise sur l'objet est à peine augmentée dans l'image, car ce rapport est égal à $\frac{o_1 b_1}{ob}$.

Il en résulte que, lorsqu'on voudra examiner une région de l'objet située entre deux points pris sur sa surface, il faudra tourner cet objet de telle manière que les deux points se trouvent sur une même circonférence et non pas sur un même rayon, c'est-à-dire qu'ils se trouvent à la même distance du centre de l'objet; ce centre est le point où le prolongement de l'axe du cône vient toucher l'objet dont le plan est perpendiculaire à cet axe.

Pour représenter sur le papier dans leurs rapports réels les objets vus à la faveur de la déformation obtenue (qui est analogue à celle des objets considérés dans les anamorphoses), divisons par la pensée le cercle-objet par des circonférences concentriques et équidistantes que nous numéroterons à partir du centre, 1, 2, 3, 4, 5, ..., le centre étant le point n° 1. Divisons également l'espace qui représente l'image par des circonférences concentriques et équidistantes, et en nombre égal aux premières, mais en donnant le n° 1 à la plus grande, qui est l'image du centre. Les circonférences de même numéro se correspondent.

Divisons maintenant l'objet par un certain nombre de rayons faisant entre eux des angles égaux et faisons de même pour l'image. Nous voyons qu'à un point de l'image défini par l'intersection d'une circonférence et d'un rayon de numéros déterminés correspond dans l'objet un point défini par les coordonnées correspondantes de mêmes numéros.

Donc, en recevant l'image sur un disque de verre gravé de cercles et de rayons, on pourra tracer sur le papier la représentation de l'objet à une échelle aussi grande qu'on voudra. On pourrait essayer d'employer un second cône pour examiner la première image. Il est facile de voir que la seconde image serait plus analogue à l'objet. Cela aura surtout l'avantage de corriger les effets de la dispersion.

En effet, il y aura lieu d'éclairer l'objet par une lumière monochromatique ou de corriger les effets de la dispersion. Il serait intéressant aussi de voir s'il ne serait pas plus avantageux d'employer un cône comme surface de réflexion, quoique jusqu'ici cela ne m'ait pas donné d'aussi bons résultats que le cône de cristal.

Enfin, on prendra pour objet son image réelle fournie par un appareil d'optique ordinaire dans les conditions d'éclairement où la construction décrite est réalisable.

Les expériences que j'ai exécutées justifient ces considérations. Les travaux qui ont été publiés sur la limite de la divisibilité étant conçus à un tout autre point de vue, je n'en parlerai pas pour le moment.

2° DESCRIPTION DE L'APPAREIL DIT *diastoloscope* (1).

L'appareil d'optique que je propose de nommer le *diastoloscope* (de διαστολή, dilatation, et σκοπός, celui qui observe) est construit d'après le principe exposé précédemment et représenté par la figure 3.

Il consiste en une monture en cuivre servant de support à un cône à base circulaire en cristal dont l'axe est dans le prolongement de celui d'un autre cône circulaire de même substance, plus petit, monté à l'extrémité d'un tube de cuivre, glissant à frottement doux à l'intérieur de la première monture, afin que l'on puisse faire varier la distance des deux cônes.

Le tube qui soutient le cône le plus petit est engagé par sa partie inférieure dans un autre tube de même métal, dans le but de pouvoir donner une longueur variable à l'appareil en faisant glisser ces deux tubes l'un dans l'autre.

L'appareil s'adapte à la place de l'oculaire d'un microscope; ses dimensions sont calculées en conséquence.

Pour s'en servir, on dispose un microscope muni d'un objectif et dépourvu de son oculaire à la partie inférieure d'une chambre noire montée sur quatre colonnes verticales. On met au point, de manière que l'image fournie par l'objectif et recueillie sur un verre dépoli placé au fond de la chambre noire soit nette. On a choisi un objectif d'un numéro tel que cette image de l'objet placé sur la platine du microscope ait une grandeur suffisante.

On enlève alors le verre dépoli; on introduit l'appareil

---

(1) *Voir* C. CHABRIÉ, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 265 et 349. Séances du 1er, du 8 et du 29 février 1904.

décrit plus haut à l'intérieur de la chambre noire, et on le place à l'endroit où l'on adapte ordinairement l'oculaire du microscope.

En faisant glisser les unes dans les autres les diverses pièces concentriques du diastoloscope, on arrive rapidement à régler la distance des deux cônes et la longueur de l'appareil, de manière à obtenir sur le verre dépoli replacé au fond de la chambre noire une image nette de l'objet à examiner, en remettant au point s'il y a lieu.

On peut substituer au verre dépoli, sur lequel on a déjà une image assez nette et facile à étudier, une glace polie sur laquelle on examine les détails de l'image avec un oculaire. On fera mieux de substituer à cette glace une plaque photographique qui fixera l'image.

On voit que l'appareil est formé de deux cônes. D'après la théorie exposée plus haut, il semblerait qu'un seul soit suffisant. Cependant, l'expérience m'a montré que l'addition du cône supérieur, dont l'angle au sommet est plus grand que celui du cône inférieur, est avantageuse parce qu'elle évite en grande partie les effets fâcheux de la dispersion qui nuit à la netteté des images.

Je n'indique pas d'une manière plus précise les constantes numériques des parties de l'appareil, parce que je me réserve de les modifier encore.

J'ai dit (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 267) que je chercherais si, en recevant les rayons lumineux sur un cône argenté, je n'aurais pas une image par réflexion plus nette. Jusqu'ici l'image par réfraction a été plus lumineuse, mais je continue l'étude des images par réflexion.

Enfin, je dois faire observer que la clarté de l'image est plus grande avec cet appareil qu'avec un microscope donnant un fort grossissement, parce que la surface de l'image ne dépend ici que de celle que j'ai appelée le cercle-objet (lorsque les distances des parties de l'appareil ont été réglées) et que le rapport de ces deux surfaces est beau-

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 6.

coup plus petit que dans le cas des images semblables aux objets fournis par les microscopes.

Les figures 4 et 5 montrent des diatomées dont les images sont recueillies par projection avec un microscope sans oculaire, mais avec les objectifs n°s 5 et 8.

Les figures 6 et 7 représentent ce que deviennent les

Fig. 5.



Fig. 7.



images précédentes lorsque l'on a introduit le diastoloscope.

L'appareil qui produit ces résultats est fort peu coûteux à cause de sa grande simplicité. Son effet étant de dilater considérablement les parties centrales du cercle-objet, justifie le nom que je lui ai donné.

3° FONCTION QUI REPRÉSENTE LE GROSSISSEMENT DES OBJETS VUS A TRAVERS UN CONE DE CRISTAL (1).

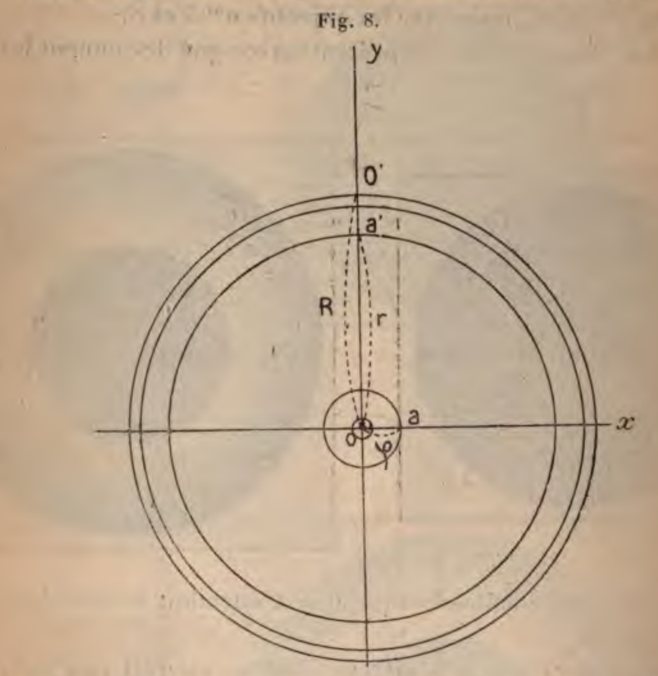
J'ai expliqué le dispositif optique qui permet, lorsqu'on examine un disque lumineux de rayon déterminé que nous appellerons ρ, d'obtenir pour image de ce disque une

(1) *Voir* C. Chabrié, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 399. Séance du 8 février 1904.

portion de plan comprise entre deux circonférences concentriques dont nous représenterons les rayons par R et r (*fig.* 8).

Si nous projetons orthogonalement le cercle-objet sur

Fig. 8.



le plan de l'image, les circonférences de rayon R, r et ρ seront concentriques et, si nous prenons comme axes de coordonnées deux axes rectangulaires, nous pourrons convenir de compter sur l'axe des x les longueurs représentant les rayons des circonférences décrites du point O comme centre sur la surface du cercle objet et de compter sur l'axe des y les longueurs des rayons des circonférences qui correspondent dans l'image à celles tracées sur l'objet (voir *fig.* 1).

Nous savons que, pour $x = 0$, nous aurons $y = R$ et que, pour $x = \rho$, nous aurons $y = r$.

Pour $x = \frac{\rho}{4}$, nous aurons

$$y = r + (R - r)\left(1 - \frac{1}{4}\right),$$

et, plus généralement, pour $x = \frac{\rho}{n}$, nous aurons

$$y = r + (R - r)\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Éliminons n entre cette dernière équation et $x = \frac{\rho}{n}$, il vient

$$y = r + (R - r)\left(1 - \frac{x}{\rho}\right),$$

ou mieux

$$y = R - \frac{x}{\rho}(R - r).$$

Telle est la fonction qui relie les dimensions comptées

Fig. 9.

sur une circonférence de l'image à celles comptées sur la circonférence correspondante de l'objet. C'est une droite qui coupe l'axe des y à une distance R de l'origine et qui coupe l'axe des x à une distance (*fig.* 9)

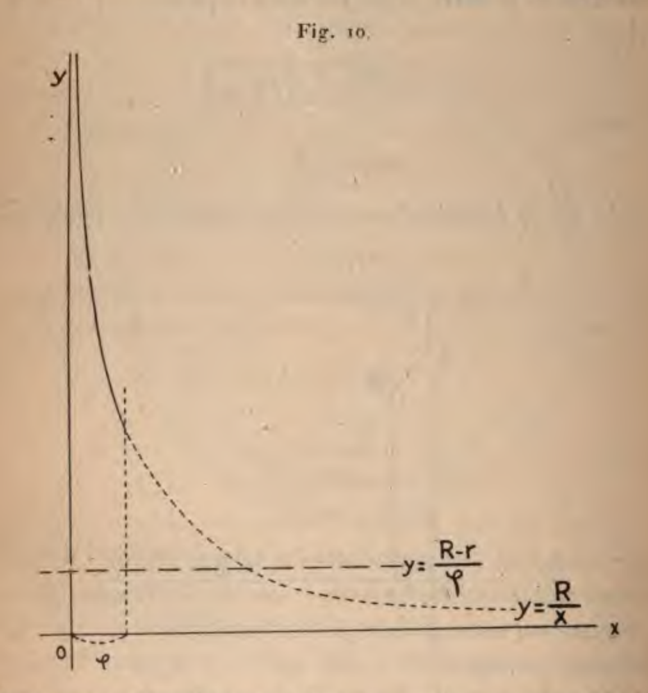
$$\rho \frac{R}{R - r}.$$

Mais, comme x ne peut varier que de o à ρ, puisque la circonférence prise sur le cercle-objet ne peut avoir un rayon supérieur à celui de ce cercle, les points de la droite représentés par notre équation sont seulement ceux compris entre A et M sur la figure.

La pente de la droite est négative, puisque l'image croît quand l'objet décroît.

Le grossissement est variable suivant que l'on consi-

Fig. 10.



dère une circonférence plus ou moins rapprochée du centre. C'est donc une fonction de x.

Nous l'appellerons Y et nous aurons

$$Y = \frac{y}{x} = \frac{R}{x} - \frac{R-r}{\rho}.$$

L'équation diffère par une constante de celle d'une

hyperbole rapportée à ses asymptotes et ayant pour équation (*fig.* 10)

$$Y = \frac{R}{x},$$

pour $x = 0$, $y = +\infty$, et, pour $X = \rho$, $x = \frac{r}{\rho}$.

Enfin la seule partie de la courbe à considérer est celle qui correspond aux parties se rapportant aux valeurs de x comprises entre 0 et ρ.

Il est facile de construire la longueur représentant le grossissement pour les *longueurs comptées sur une circonférence donnée,* découpée sur l'objet et concentrique à cet objet, lorsqu'on aura mesuré les grandeurs R, r et ρ données par l'expérience.

On tracera l'hyperbole $y = \frac{R}{x}$; on mènera une parallèle $y = \frac{R-r}{\rho}$ à l'axe des x, et l'on prendra, pour les valeurs des grossissements correspondant aux diverses valeurs de x, la portion des ordonnées comprises entre la courbe $y = \frac{R}{x}$ et cette parallèle (voir *fig.* 10).

4° SUR LES APPLICATIONS DU DIASTOLOSCOPE A L'ÉTUDE DES DÉPLACEMENTS DES OBJETS LUMINEUX [1].

Je vais insister sur l'utilisation des déformations des images que donne le diastoloscope pour mesurer les déplacements des objets lumineux.

Supposons qu'il s'agisse d'une ligne DD′ lumineuse qui se déplace parallèlement à elle-même en traversant la surface du cercle-objet (*fig.* 11).

Soit m un point pris sur la droite DD′ parallèle à Oy à une distance O$p = k$.

Si le cercle-objet a pour centre O et pour rayon OA $= \rho$; si son image est l'anneau compris entre les deux

(1) *Voir* C. Chabrié, *Comptes rendus,* t. CXXXVIII, séance du 28 mars 1904.

circonférences de centre O et de rayon $OA' = r$ et $OO' = R$, l'image du point m, pris sur la droite DD et situé à une distance Om égale à a du centre, se fera en M à une distance l du centre, et l'on aura

$$l = R - \frac{a}{\rho}(R - r). \tag{1}$$

Cette construction et cette formule résultent des relations déjà établies plus haut et *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 266, 267 et 350.

En considérant les triangles Omp et OMP semblables et en appelant x et y les coordonnées de M, on a les relations

$$\frac{x}{k} = \frac{l}{a} \tag{2}$$

et

$$\frac{y}{\sqrt{a^2 - k^2}} = \frac{l}{a}. \tag{3}$$

En éliminant l et a, qui varient avec la position du point m sur la droite DD', entre ces trois équations on a

$$a = \frac{lk}{x}.$$

L'équation (1) devient

$$l = R - \frac{lk}{\rho x}(R - r) \qquad \text{ou} \qquad l\left[1 + \frac{k}{\rho x}(R - r)\right] = R.$$

En éliminant l entre cette équation et la suivante qui résulte de l'examen du triangle rectangle OMP,

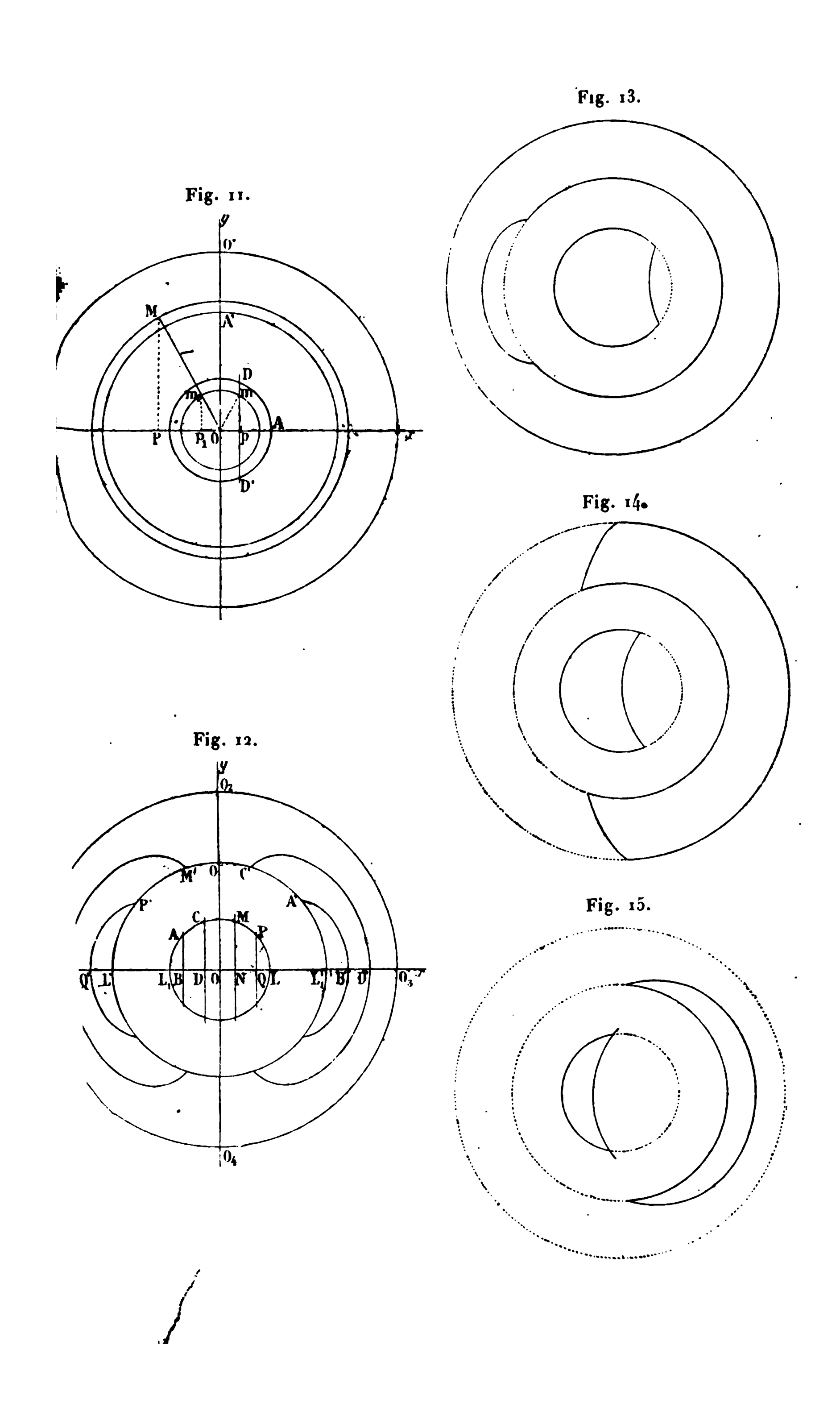
$$l^2 = x^2 + y^2,$$

on trouve

$$\frac{\rho^2 R^2 x^2}{[\rho x + k(R - r)]^2} = x^2 + y^2,$$

qui est l'équation de la courbe qui correspond sur l'anneau-image à une ligne DD' tracée sur le cercle-objet.

On voit que, si l'on fait $k = -k$ et $x = -x$, l'équation ne change pas; donc, pour une droite symétrique de la


Fig. 11.
y
O'
M
A'
D
m
m'
A
P
P1
O
p
x
D'
Fig. 12.
y
O2
M'
O1
C'
P'
A'
C1
M
A1
P
Q'
L'
L1
B
D
O
N
Q
L
L'1
B'
D'
O3
O4
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.

première par rapport à l'axe Oy, on a une courbe symétrique de la première courbe par rapport au même axe. Pour une valeur déterminée de x, on voit qu'on a deux valeurs égales et de signes contraires pour y. Donc la courbe est symétrique par rapport à Ox.

On voit (*fig.* 12) les courbes A'B', C'D', M'N', P'Q' qui correspondent aux droites AB, CD, MN, PQ.

Si l'on fait $k = 0$, la courbe se réduit à $x = 0$ et à $x^2 + y^2 = R^2$, qui représentent l'axe des y et la circonférence de rayon R que nous savons être l'image du centre O du cercle-objet.

De ces propriétés analytiques nous pouvons conclure que, lorsqu'une raie brillante cheminera depuis l'extrémité L (*fig.* 12) du cercle-objet jusqu'au centre, son image sera représentée par des courbes de plus en plus grandes P'Q', M'N', telles que le point M' se rapprochera de l'axe des y et l'atteindra lorsque la droite arrivera au centre O. Puis, pour un déplacement infiniment petit de la droite continuant à cheminer vers la gauche, la courbe passera subitement de la moitié gauche à la moitié droite de l'anneau-image. Il en résultera qu'on aura une discontinuité brusque et considérable sur l'axe Ox dans les situations des deux courbes-images pour une variation infiniment petite de la droite passant d'un côté à l'autre du centre de la figure.

Cette propriété pourra peut-être trouver son application dans l'étude des déplacements des raies spectrales lumineuses qui servent à mesurer les vitesses des étoiles. Sa vérification expérimentale est facile.

On pourra, en examinant les raies brillantes d'un spectre, percevoir le cas où deux raies très voisines pourraient être confondues en une seule. Lorsque l'intervalle très petit de ces deux raies passera par le centre de la figure, les deux raies brillantes feront leurs images, l'une dans la moitié à droite et l'autre dans la moitié à gauche de l'image.

Si, au lieu d'une droite lumineuse, nous considérons un

point lumineux se mouvant de l'extrémité droite à l'extrémité gauche d'un diamètre du cercle-objet, nous voyons (*fig.* 12) que, lorsque l'objet cheminera de L à O, son image, qui sera aussi un point, cheminera de L' en O_1.

Lorsque le point arrivera en O, son image deviendra le cercle $O_1 O_2 O_3 O_4$; puis, pour un déplacement infiniment petit du point vers la gauche de O, son image se fera à l'extrémité droite O_3 du diamètre de l'image.

Cette propriété pourrait être utilisée pour mesurer le passage d'une étoile en un point déterminé de la sphère céleste.

Enfin les figures 13, 14 et 15 montrent quelles sont les formes des images des surfaces lumineuses formées par le passage d'un cercle lumineux sur le cercle-objet supposé obscur; et l'on voit que, lorsque le cercle lumineux dépassera le centre du cercle-objet, son image traversera brusquement le diamètre vertical et fera tout le tour de la plus grande circonférence de l'anneau-image. On pourra donc noter exactement les passages des deux extrémités d'un diamètre d'un astre et mesurer son diamètre apparent.

D'une manière plus générale, on voit que l'on aura ainsi un moyen de mesurer avec précision les déplacements très petits de points, de lignes et de cercles lumineux.

RECHERCHES SUR L'EFFET MAGNÉTIQUE DES CORPS ÉLECTRISÉS EN MOUVEMENT;

PAR M. N. VASILESCO KARPEN.

1. *Courant de conduction.* — Lorsque l'on réunit par un fil métallique deux conducteurs de potentiels différents, les conducteurs se déchargent et le fil est parcouru par un courant électrique.

L'intensité du courant est mesurée par la quantité d'électricité qui traverse le fil dans l'unité de temps.

Le courant se manifeste de plus, par l'échauffement du fil et par la production d'un champ magnétique proportionnel à l'intensité du courant. Le coefficient de proportionnalité est connu avec une assez grande précision, sa détermination, ou, ce qui revient au même, la mesure de v a été l'objet de nombreux travaux.

Dans le cas considéré, l'électricité va d'un conducteur à l'autre en traversant le fil par *conduction :* le courant est un *courant de conduction.* Mais ce passage de l'électricité dans le fil n'est encore qu'une hypothèse, l'expérience n'enregistre que les variations simultanées de la charge des deux conducteurs.

2. *Courant de convection.* — On peut réaliser par la convection un véritable transport d'électricité. Considérons, par exemple, une série de petites sphères chargées, voisines les unes des autres et distribuées sur une circonférence qui tourne autour de son centre, dans son propre plan ; nous aurons ainsi un *courant de convection électrique,* dont l'intensité sera mesurée toujours par la quantité d'électricité, réellement transportée dans l'unité de temps.

Comment se comportera le courant de convection?

La question de l'échauffement des conducteurs portant la charge ne s'est pas posée, mais il semble naturel de se demander si ce courant produit un champ magnétique.

Faraday, Maxwell et avec eux tous les auteurs des nouvelles théories de l'électricité ont admis que l'effet magnétique d'un courant de convection est le même que celui d'un courant de conduction de même intensité ; en d'autres mots la valeur de v serait la même pour les deux espèces de courants.

On est même allé plus loin : pour M. Lorenz les courants de conduction eux-mêmes seraient produits par

des corpuscules portant une charge invariable et cheminant à l'intérieur des conducteurs.

L'idée de l'effet magnétique des courants de convection est fondamentale. S'il était prouvé qu'une sphère électrisée en mouvement ne provoque pas de champ magnétique, il faudrait renoncer à toutes les théories modernes de l'électricité et de la lumière. En effet, dire qu'une sphère électrisée en mouvement ne provoque pas de champ magnétique, c'est dire qu'une variation de flux électrique ne provoque pas non plus un pareil champ, et l'on sait que, dans les nouvelles théories, ce dernier phénomène est inhérent à la propagation avec une vitesse finie, constatée par l'expérience, des ondes électromagnétiques et lumineuses.

Il était donc du plus haut intérêt de s'assurer directement si l'effet magnétique de la convection existe et s'il est de l'ordre de grandeur que prévoit la théorie; seulement la mesure ou même la vérification de l'existence de cet effet est rendue excessivement délicate par la petitesse des courants de convection qu'on peut pratiquement réaliser.

3. Les premières expériences furent faites par *Rowland* en 1876 à Berlin ([1]). Rowland se servit d'un disque d'ébonite de 21^{cm} de diamètre, doré sur ses deux faces et tournant autour d'un axe vertical, entre deux plateaux de verre dorés, formant armatures. Le champ magnétique produit était décelé par un système astatique formé de deux aiguilles aimantées, protégées par un écran électrostatique. L'une de ces aiguilles se trouvait au voisinage du disque dans la région où le champ magnétique produit par la rotation du disque était maximum. La vitesse du disque était de 60 tours par seconde. La charge se faisait au moyen de pointes reliées à une batterie de bou-

([1]) *American Journal of Sciences*, 1878.

teilles de Leyde chargée à 10000 volts environ. La densité superficielle du disque était de 4.5 unités C.G.S. environ. L'intensité du courant de convection réalisé dans ces conditions était de l'ordre de 5×10^{-5} ampère.

Le disque électrisé étant en mouvement, on renversait le signe de la charge et l'on observait la déviation du système astatique.

Les résultats observés furent voisins des résultats prévus, mais ils ne furent pas obtenus sans de grandes difficultés, et ne constituent pas une vérification satisfaisante de l'effet cherché.

4. En 1884, M. *Lecher* répéta ces expériences avec un dispositif un peu différent et ne put observer aucun effet magnétique de la charge du disque. La courte description de ces expériences donnée dans le *Repertorium der Physik*, 1884, ne permet pas de se faire une idée de leur valeur.

5. En 1889, M. *Himstedt* (¹) fit une série d'expériences en se servant de deux disques de verre verticaux, de 20^{cm} de diamètre, graphités sur une couronne périphérique de 3^{cm} de largeur et tournant, l'un en face de l'autre, autour de deux axes indépendants. Les disques étaient munis d'armatures mises à la terre.

L'une des aiguilles du système astatique se trouvait un peu au-dessus, l'autre un peu au-dessous des couronnes graphitées, de sorte que les effets de ces couronnes sur le système astatique s'ajoutaient.

M. Himstedt s'est contenté de vérifier la proportionnalité des élongations du système astatique, au moment de l'inversion de la charge du disque, avec la vitesse et le potentiel de celui-ci. Cette proportionnalité fut constatée pour des vitesses allant jusqu'à 117 tours par seconde et pour des voltages allant jusqu'à 4000 volts; pour ces valeurs, l'élongation était d'environ 100^{mm} à 1^{m} de distance.

(¹) *Wied. Annalen*, t. XXXVIII.

Au delà de 4000 volts, M. Himstedt a constaté que la proportionnalité cessait; il explique ce fait en admettant qu'à partir de ce voltage l'électricité n'adhère plus complètement à son support. Il paraît plus vraisemblable de supposer qu'il se produisait des effluves qui déchargeaient partiellement le disque.

M. Himstedt a vérifié aussi qu'en faisant tourner en sens contraire et avec la même vitesse les deux disques également chargés, l'effet magnétique produit était sensiblement nul.

6. A la même époque, MM. *Rowland* et *Hutchinson* entreprirent une nouvelle série d'expériences à Baltimore (1), avec un dispositif analogue à celui d'Himstedt, avec cette différence que les disques tournants sont entièrement dorés et pourvus d'anneaux de garde, et que l'aiguille inférieure du système astatique se trouve au centre et l'aiguille supérieure en dehors de l'action magnétique du disque. De plus, il était possible de remplacer l'action magnétique du disque par celle d'un courant de conduction équivalent, et prévoir ainsi, par l'expérience, l'effet attendu.

Cette fois, il fut possible de faire de véritables mesures, les valeurs de v trouvées varièrent de $2,26 \times 10^{10}$ à $3,74 \times 10^{10}$; mais les déviations restèrent petites, de 5^{mm} à 10^{mm}, malgré la grande sensibilité du système astatique employé.

Dans ces expériences, on observait des déviations plus fortes lorsque le disque, qui se trouvait dans le plan du méridien magnétique, tournait dans le sens : zénith, nord, nadir, sud, que dans le sens contraire. MM. Rowland et Hutchinson n'arrivèrent pas à expliquer cette dissymétrie; il semble qu'on puisse l'expliquer par la production de l'effluve qui pouvait se produire malgré la petitesse du

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXVII, 1889

voltage employé (5000 à 8000 volts pour une distance entre le disque et l'armature de 12^{mm} à 18^{mm}). L'effet magnétique de l'effluve, étant indépendant du sens de rotation du disque, s'ajoute à l'effet magnétique du disque s'il a le même sens que ce dernier, ou s'en retranche dans le cas contraire.

J'ai observé, dans mes propres recherches, des dissymétries analogues.

A la suite de ces expériences, l'effet magnétique de la convection électrique fut considéré comme suffisamment vérifié. Il semblait et il semble encore impossible d'expliquer par des effets secondaires l'accord quantitatif des résultats prévus par la théorie, avec les résultats obtenus par Rowland.

7. En 1900, M. *Crémieu,* après avoir essayé sans succès de mettre en évidence le champ électrostatique créé par des variations magnétiques, conçut des doutes sur l'existence de l'effet inverse, c'est-à-dire sur l'effet magnétique de la convection électrique, et entreprit de nouvelles expériences destinées à vérifier ce dernier phénomène.

Jusqu'alors tous les expérimentateurs avaient décelé le champ magnétique des courants de convection par leur effet direct sur l'aiguille aimantée. M. Crémieu essaya, sur le conseil de M. *Lippmann,* d'utiliser les effets d'induction des courants de convection, produits ou supprimés brusquement.

Un disque d'aluminium, électrisé, tourne autour d'un axe horizontal et produit un courant de convection. Au moment de la charge ou de la décharge du disque, c'est-à-dire au moment de la production ou de la suppression du courant de convection, il s'induit, dans une bobine de fil conducteur concentrique au disque, des courants qui traversent un galvanomètre sensible destiné à les mesurer. Seulement, comme l'impulsion donnée par une seule

charge ou une seule décharge du disque aurait été inappréciable, on transforma l'impulsion du galvanomètre en une déviation permanente, en chargeant et en déchargeant plusieurs fois par seconde le disque et en envoyant dans le galvanomètre la quantité induite soit à la charge soit à la décharge. A cet effet, un interrupteur commande à la fois la charge du disque et le circuit du galvanomètre. Le galvanomètre se trouvait dans le circuit de la bobine induite au moment de la charge et en était isolé au moment de la décharge, ou inversement.

Le disque tournait entre deux armatures en fonte qui se réunissaient par-dessus la bobine induite. Ces armatures en fonte massive étaient destinées à augmenter le coefficient d'induction mutuelle entre le disque et la bobine induite.

Le diamètre du disque était de 37^{cm}, la vitesse de rotation atteignait 120 tours par seconde, la densité superficielle alla jusqu'à 6,8 unités C. G. S. Le galvanomètre était à aiguille mobile, il avait une résistance de 4200 ohms environ et donnait une déviation de 1^{mm} à une distance de $3^{m},50$, pour un courant de 10^{-10} ampère. La bobine induite avait 13800 tours et une résistance de 9000 ohms [1]. Le disque était chargé et déchargé environ 17 fois par seconde.

Les résultats obtenus furent nettement négatifs; alors que les déviations attendues étaient de 20^{mm} à 40^{mm}, les déviations observées varièrent de 2^{mm} à 4^{mm} et, de plus, leur sens ne coïncidait qu'accidentellement avec le sens prévu.

M. Crémieu ne se contenta pas de ces expériences, il répéta les expériences de Rowland (action directe sur l'aiguille aimantée), et le résultat obtenu fut également

[1] Il y aurait eu avantage, à tous les points de vue, à prendre pour cette bobine un fil plus gros, de façon que, tout en gardant les mêmes dimensions, la bobine eût une résistance égale à celle du galvanomètre.

négatif. M. Crémieu se crut alors en droit d'affirmer que l'effet magnétique de la convection n'existait pas, il expliqua les résultats positifs de ses prédécesseurs par des effets secondaires et notamment par des actions électrostatiques.

Ces expériences eurent un grand retentissement dans le monde scientifique, les objections affluèrent. Mais comme les notions et les phénomènes qui interviennent dans ces expériences ne sont pas encore familiers, la plupart des objections n'étaient pas fondées, elles sont relatives principalement :

A l'entraînement incomplet de la charge par les disques métalliques (n° 44);

A l'effet magnétique inverse produit par la charge électrique induite sur les armatures, charge qui tournerait, elle aussi, avec la vitesse du disque (n° 45).

La seule objection justifiée et qui, complétée, suffit pour expliquer la plupart des résultats négatifs obtenus, a été faite par M. *Pellat* (*voir* aussi n° 51).

La distance entre les deux armatures en fonte était de 8^{mm}; il restait donc de chaque côté du disque, qui avait 1^{mm} d'épaisseur, $3^{mm},5$. Pour *augmenter la capacité* et pour *éviter l'étincelle*, dit M. Crémieu, une lame de verre de 2^{mm} d'épaisseur garnissait la surface des armatures. M. Pellat fit observer que « la charge du disque pouvait aller se coller contre les faces de verre en regard qui formaient, avec la fonte située de l'autre côté, un condensateur de plus grande capacité. Dans ces conditions, le disque n'aurait pas été chargé ». Il ne l'était *sûrement* pas; en effet, pour se mettre à l'abri de l'objection précédente, M. Crémieu enleva les lames de verre, mais ne put faire aucune expérience, « la distance entre la fonte et le disque était trop faible ($3^{mm},5$) », dit-il, « l'étincelle éclatait et aucune charge ne restait sur le disque ». Or, je montre au n° 50, et il est facile de s'en

assurer par l'expérience, que l'introduction de la lame de verre, loin d'empêcher la décharge du disque, la facilite. De sorte que, si l'étincelle éclatait sans lame de verre, l'effluve devait se produire *a fortiori* lorsque la lame de verre se trouvait entre l'armature et le disque; celui-ci était donc complètement déchargé.

Ce n'est pas tout; la distance entre le disque et ses armatures n'est de $3^{mm},5$ que si le disque se trouve juste au milieu de la distance qui sépare les armatures; en réalité, il était impossible de s'assurer de cette symétrie et de plus les vibrations latérales du disque en mouvement la rendent encore moins probable.

Il y a donc lieu de croire que les résultats négatifs et quelquefois incertains obtenus par M. Crémieu sont dus à ce que le disque en mouvement n'était pas chargé ou ne l'était qu'incomplètement.

8. Peu de temps après la publication des premières expériences de M. Crémieu, M. *Pender* fit à Baltimore, sous la direction de *Rowland*, une série d'expériences (¹) en utilisant également les effets d'induction, avec un dispositif différant peu de celui de M. Crémieu. Les résultats obtenus furent positifs.

Vers la même époque, M. *H. Poincaré* montra, dans la *Revue générale des Sciences* (1901), toute l'importance de la question et la nécessité de nouvelles expériences.

Depuis, M. *Pender* répéta ses premières expériences dans de meilleures conditions (²); l'accord quantitatif fut cette fois extrêmement remarquable, les valeurs obtenues pour v varièrent de $2,97 \times 10^{10}$ à $3,08 \times 10^{10}$ avec une moyenne de 3×10^{10}. Il est vrai que M. Pender attribue lui-même, en partie au hasard, cette exactitude que ne comporte pas son dispositif expérimental.

(¹) *Philosophical Magazine*, t. II, 1901.
(²) *Philosophical Magazine*, janvier 1903.

M. Pender répéta de plus, avec succès, l'expérience directe de Rowland.

De son côté M. Crémieu continuait à trouver des résultats négatifs ([1]).

9. C'est à ce moment que se placent mes propres recherches. Les expériences de Rowland et Hutchinson et celles de Pender me paraissaient extrêmement probantes et je n'avais aucune objection à leur faire. Des savants éminents n'étaient pourtant pas de cet avis; de plus, si je considérais comme prouvé l'effet magnétique de la convection, les conditions dans lesquelles cet effet se produisait, la question de l'entraînement de la charge par les disques métalliques, l'influence des écrans conducteurs et des diélectriques, ainsi que d'autres questions théoriques connexes me paraissaient obscures et dignes d'une étude approfondie.

J'avais commencé mes expériences lorsque, en présence des résultats opposés obtenus sur une question aussi fondamentale, M. H. Poincaré et Lord Kelvin prirent l'initiative de provoquer une étude expérimentale contradictoire entre deux physiciens ayant obtenu des résultats inverses.

M. *Pender*, invité par l'Université de Paris, accepta de venir travailler contradictoirement avec M. Crémieu ([2]).

On vérifia successivement les expériences de chacun de ces physiciens, les résultats restèrent les mêmes que ceux primitivement observés, qualitativement du moins, car, étant donnée la sensibilité des appareils, les conditions mécaniques et magnétiques de la Sorbonne ne permirent pas de véritables mesures, telles qu'en avait obtenues M. Pender à Baltimore.

On chercha ensuite la cause du désaccord :

([1]) *Journal de Physique*, 1902.
([2]) *Journal de Physique*, septembre 1903.

1° On vérifia que, dans l'expérience Crémieu, le disque ne se déchargeait pas lorsqu'il est porté à des potentiels allant de 1000 volts à 5500 volts; seulement la vérification semble n'avoir été faite que pour le disque au repos. Pour le disque en mouvement la vérification n'a pas de valeur à cause des vibrations transversales qui peuvent diminuer la distance minimum entre le disque et ses armatures.

2° Des expériences à résultats positifs avaient été faites avec des disques métalliques ou couverts d'une couche conductrice continue.

On vérifia directement, en modifiant une expérience de Rowland, que les disques dorés entraînaient leur charge; l'effet magnétique observé pouvait donc bien être attribué, dans ce cas, au mouvement de cette charge.

Mais cette conclusion ne saurait être généralisée et appliquée aux disques métalliques d'une certaine épaisseur. En effet, du moment qu'on juge nécessaire de vérifier dans quelle mesure une couche métallique continue entraîne sa charge, il est naturel de supposer que l'entraînement plus ou moins complet dépendra de la résistivité de la couche. Or la vérification fut faite avec un disque d'ébonite portant une couronne continue dorée de 5^{cm} de largeur et $14^{cm},5$ de rayon moyen; la résistance de cette couronne était 10 ohms, tandis que la résistance d'une pareille couronne en aluminium de 1^{mm} d'épaisseur serait plus de 20000 fois plus petite.

On ne peut donc rien conclure sur l'entraînement de la charge par cette dernière couronne.

3° Les résultats les plus curieux de ces expériences sont relatifs à une nouvelle propriété des diélectriques, suivant laquelle la présence des diélectriques diminuerait ou supprimerait l'effet magnétique des charges en mouvement. MM. Pender et Crémieu pensent avoir trouvé dans ce phénomène la cause des résultats négatifs obtenus. Je

reproduis ici le compte rendu qu'ils font de leurs expériences dans le *Journal de Physique* (1) :

« Une analyse approfondie des détails des expériences négatives nous a fait voir qu'elles différaient toutes des expériences positives, en ce que les dorures chargées mobiles et leurs armatures fixes, quand elles en avaient, étaient toujours recouvertes de couches minces de caoutchouc.

» Crémieu s'était en effet attaché à obtenir des débits élevés. Pour y arriver il avait rapproché autant que possible les disques tournants de leurs armatures fixes, et les couches de caoutchouc qui recouvraient les uns et les autres étaient destinées à éviter les aigrettes. *A priori* on ne pouvait prévoir aucun inconvénient résultant de la présence de ces couches; on pouvait même espérer qu'elles diminueraient les pertes et, aussi, qu'elles assureraient un meilleur entraînement de la charge; celle-ci se porte, en effet, sur la surface diélectrique en contact avec le conducteur, et les glissements en étaient rendus plus difficiles.

» Malgré ces considérations, nous avons essayé d'abord de déposer des couches de caoutchouc sur les secteurs mobiles d'une expérience directe (2). Nous avons aussitôt constaté une diminution considérable des effets magnétiques, *sans que les débits mesurés présentent une diminution correspondante.*

» De plus, l'allure des déviations du système astatique changeait. Nettes au début, pour les deux signes de la charge, ces déviations diminuaient rapidement et au bout

(1) Septembre 1903.

(2) Des secteurs mobiles M passent entre deux secteurs fixes S chargés et touchent en même temps un balai A relié au sol; ils se chargent donc par influence; puis ils abandonnent le balai A, sortent du condensateur formé par le secteur S et viennent passer sous le système astatique. Ils rencontrent ensuite un second balai B relié au sol, sur lequel ils se déchargent. En plaçant un galvanomètre entre A et B et le sol, on peut mesurer le courant de charge et celui de décharge (*débit*).

de quelques inversions devenaient à peine visibles lorsque les secteurs mobiles étaient chargés positivement. La diminution était moindre pour les charges négatives.

» D'ailleurs les débits présentent des particularités curieuses. Ils cessent d'être proportionnels aux potentiels de charge des secteurs fixes. La proportionnalité, réalisée entre 1000 volts et 2000 volts, cesse au delà de cette valeur; les débits sont alors plus faibles que ce qu'ils devaient être, et, à partir d'une valeur déterminée du voltage, ils restent les mêmes quand on augmente le potentiel et quelle que soit cette augmentation.

» Ces faits nous ont immédiatement éclairés sur la cause des résultats négatifs.

» Nous avons alors entrepris une étude systématique du rôle des diélectriques.

» En premier lieu, au point de vue des effets magnétiques de la convection, nous avons vérifié les points suivants :

» *a*. En recouvrant les disques mobiles continus de couches de caoutchouc, les effets magnétiques diminuent et présentent des dissymétries de signe observées avec les secteurs mobiles; dans ces expériences, on ne peut que mesurer le potentiel sur les disques en mouvement et l'on ne trouve pas de variation corrélative du potentiel et des effets magnétiques.

» *b*. Des couches de mica paraffiné produisent les mêmes diminutions que le caoutchouc.

» *c*. Dans l'expérience d'induction de M. Pender, nous avons vérifié que la présence du mica diminue les effets observés dans de notables proportions.

» C'est ainsi que, dans une série d'expériences, on a observé les déviations suivantes :

	mm
Disques nus, armatures nues......................	140
Disques recouverts de mica, armatures nues........	100
Disques et armatures recouverts de mica...........	15

» Ces faits montrent clairement la cause expérimentale des résultats négatifs de Crémieu, mais ne l'expliquent pas, et le rôle du diélectrique semble difficile à démêler *a priori*.

» Dans les expériences de convection à résultats négatifs, les diélectriques ont probablement agi en empêchant la charge des surfaces métalliques qu'ils recouvraient (1) ou, peut-être, par les charges très importantes qui avaient pu les pénétrer. Mais ce n'est qu'une supposition, et seule une étude systématique des diélectriques pourra éclairer ce point délicat.

» Il est essentiel, en tout cas, de savoir pourquoi le diélectrique diminue ou supprime l'effet magnétique et sous quelle forme les charges se trouvent après la pénétration dans la masse du diélectrique. »

J'examine moi-même, plus loin, l'influence que peuvent avoir les diélectriques et j'expose les expériences que j'ai faites à ce sujet et les conclusions que j'en tire.

10. Il me reste à mentionner les expériences très soignées, faites par M. Eichenwald, à Moscou (2). M. Eichenwald s'est servi de la méthode directe (Rowland). Les disques employés étaient en micanite de $0^{mm},6$ d'épaisseur et de 25^{cm} de diamètre. Ils étaient munis à la périphérie d'une couronne en papier d'étain de 15^{mm} de largeur. L'effet magnétique du courant de convection produit par la rotation du disque était comparé à celui d'un courant de conduction envoyé dans la couronne de papier d'étain même. Connaissant l'intensité de ce courant et la déviation correspondante du magnétomètre, ainsi que le potentiel de charge, le nombre de tours du disque et la déviation du magnétomètre due au courant de convection, on pouvait calculer la capacité du condensateur

(1) Il serait impossible, dans ce cas, d'expliquer comment les débits mesurés pourraient rester constants.

(2) *Annalen der Physik*, n° 5, 1903.

formé par le disque et la boite métallique formant armature, à l'intérieur de laquelle il tournait.

La valeur ainsi trouvée devait être celle de la même capacité mesurée directement. Les écarts réellement observés ne dépassèrent pas ± 5 pour 100.

Le potentiel de charge a varié de 2000 à 6000 volts, le nombre de tours du disque de 15 à 150 tours par seconde. Les déviations observées, sur échelle placée à 2^m, furent de 4^{mm} à 46^{mm}. La capacité du système est de $4,56 \times 10^{-11}$ farad.

Méthode employée. Dispositif expérimental.

11. Choix de la méthode. — Lorsque je commençais les recherches sur l'effet magnétique des charges électriques en mouvement, on n'était pas encore d'accord sur l'existence de cet effet. Ce qui contribuait surtout à maintenir le doute, c'était l'extrême petitesse du phénomène relativement aux effets secondaires et aux causes perturbatrices étrangères aux expériences destinées à le mettre en évidence.

Les appareils employés, portés à leur maximum de sensibilité, étaient, par cela même, très peu stables et les expériences ne pouvaient être tentées que pendant des périodes de très grande tranquillité.

Je me suis proposé d'obtenir un effet beaucoup plus considérable que ceux obtenus précédemment et capable d'être mis en évidence par des appareils peu sensibles et, par conséquent, très stables.

Il ne s'agit pas tant, dans mes recherches, d'une mesure absolue de l'effet magnétique, que de la vérification certaine de son existence.

Comme on l'a vu, le champ magnétique produit par la convection électrique peut être décelé pratiquement de deux façons :

Par son action directe sur l'aiguille aimantée; idée de Rowland;

Par des effets d'induction électromagnétique; idée de M. Lippmann.

C'est à cette dernière idée que je me suis arrêté, c'était la seule qui convenait aux résultats que je me proposais d'obtenir. L'emploi des effets d'induction n'a pas seulement l'avantage de permettre l'emplacement des appareils de mesure loin des causes perturbatrices, il a surtout le grand avantage de concentrer sur l'appareil de mesure l'énergie mise en jeu par la totalité du courant inducteur. Au lieu de faire varier brusquement la charge en mouvement et d'obtenir des courants de convection interrompus, je me suis servì de charges sinusoïdales de période bien déterminée, donnant lieu à des courants de convection régulièrement alternatifs. Les phénomènes d'induction attendus ont été rendus, de cette façon, réguliers et aisément calculables.

L'emploi des courants sinusoïdaux m'a permis, de plus, d'utiliser des phénomènes de résonance qui augmentent dans de fortes proportions l'effet cherché. La méthode employée doit être considérée, en effet, comme une transmission d'énergie vibratoire du courant de convection inducteur au système induit, et l'on sait combien la transmission de l'énergie est facilitée lorsque le système récepteur est accordé au système transmetteur. On sait de même qu'un récepteur possédant une période oscillatoire propre, n'est sensible qu'aux vibrations de même période, on évite donc l'effet des phénomènes apériodiques, ou de période différente.

La méthode dont je me suis servi peut donc être caractérisée par les trois points suivants :

1° Emploi des effets d'induction électromagnétique;

2° Emploi d'un courant de convection sinusoïdal;

3° Accord du système induit au système inducteur.

Cette méthode m'a permis aussi d'étudier la question de l'entraînement de la charge par un disque métallique en mouvement et de vérifier l'influence des écrans.

Le dispositif adopté a été soigneusement étudié à l'avance dans toutes ses parties, de façon à utiliser au mieux les trois idées précédentes, dans le but de concentrer sur l'appareil de mesure le maximum d'énergie. J'ai ainsi évité presque tout tâtonnement expérimental.

12. Principe de l'expérience. — *Un disque d'ébonite* D (*fig.* 1), *métallisé sur ses deux faces, tourne autour de son axe; ce disque, mis en relation avec une source de courant alternatif, prend une charge alternative et crée, en tournant, un courant de convection alternatif. Si le courant de convection, ainsi produit, est équivalent, au point de vue magnétique, à un courant de conduction, il induira un courant qu'on pourra calculer et mesurer, dans un système oscillant formé de deux bobines annulaires* B *montées en série, avec un condensateur* C; *la période du système oscillant étant celle du circuit inducteur.*

Le disque tourne entre deux armatures métalliques AA. La source de courant alternatif est le secondaire d'un transformateur T dont le primaire est alimenté par le secteur de la ville (rive gauche). L'un des pôles du secondaire est relié au disque, l'autre aux armatures; celles-ci sont, en outre, mises à la terre.

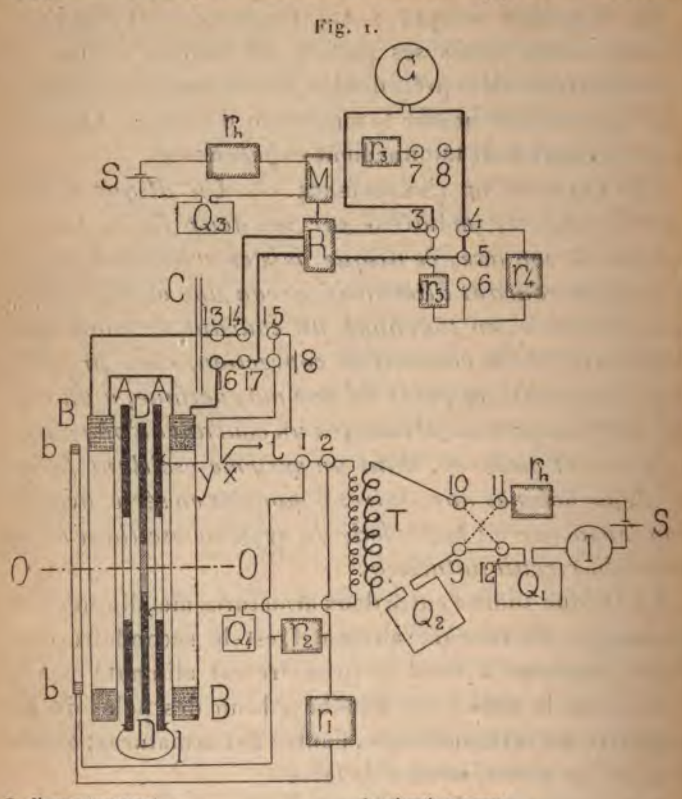
Le courant induit est alternatif, il est redressé par un commutateur redresseur R et mesuré par le galvanomètre *à cadre mobile* G.

13. Disposition générale des appareils. — La figure 1 est un schéma des connexions entre les divers appareils utilisés.

La figure 2 représente le plan général de l'installation. La figure 3 est une coupe verticale, faite à l'échelle, suivant l'axe du disque. Deux bâtis en bois H et H', indé-

pendants l'un de l'autre, reposent sur le sol cimenté de la cave où ces recherches ont été faites. L'un de ces bâtis supporte le disque tournant, l'autre supporte les arma-

Fig. 1.



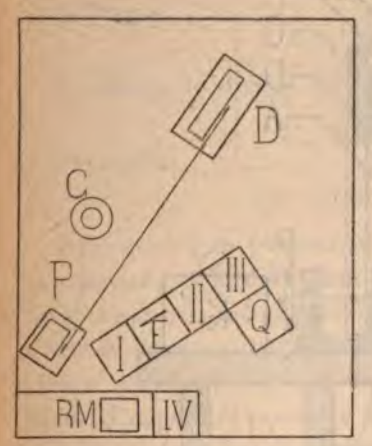
D disque tournant.
A armatures.
B bobines induites
C condensateur.
R redresseur.
M moteur du redresseur.
galvanomètre.
T transformateur.
t fil allant à la terre.
b circuit servant à l'étalonnage.
Q cadres régulateurs.
r boîtes de résistances.
r_h rhéostats liquides.
S secteur à 110 volts.
l fil reliant les armatures.
I ampèremètre.
1, 2 ..., 18 godets à mercure.

tures et les bobines induites; ce dernier se compose d'un plancher horizontal fixé sur des madriers assemblés et de deux montants verticaux V. Des poids K assurent la sta-

bilité des deux bâtis. Des cadres en bois, soutenant les armatures et les bobines, reposent sur le plancher et sont fixés aux montants.

14. Unités. — Dans ce qui va suivre, la quantité

Fig. 2.



D appareil tournant.
C galvanomètre.
P moteur du disque.
RM redresseur et son moteur.
E échelle du galvanomètre.
I commande des circuits auxiliaires.
II commande du circuit de charge et du circuit induit.
III commande du moteur P.
IV commande du redresseur et du transformateur.
Q emplacement des cadres régulateurs Q.

d'électricité aura le sens qu'on lui attache en électrostatique. L'intensité du courant, soit de conduction soit de convection, sera la quantité d'électricité transportée dans l'unité de temps.

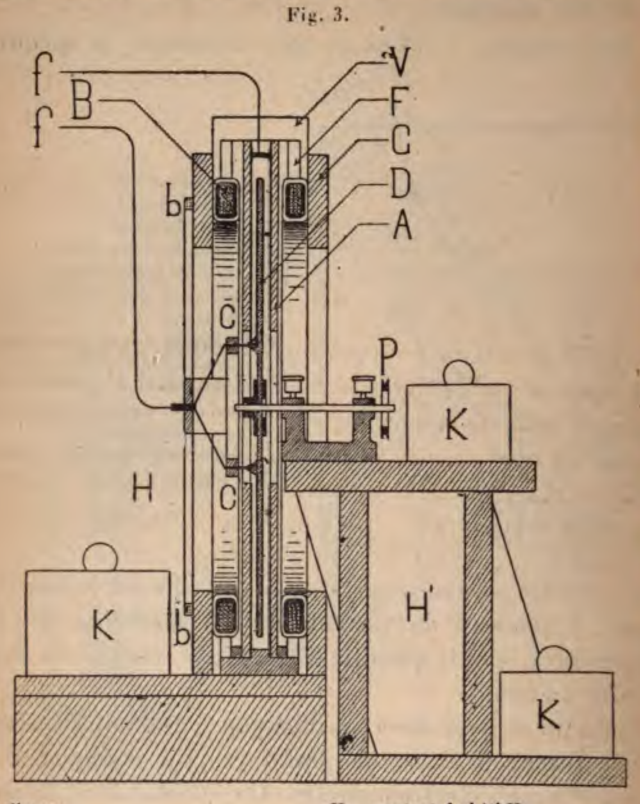
Cela ne m'empêchera pas d'employer les unités électromagnétiques C. G. S. ou pratiques. Un coulomb sera 3×10^9 unités électrostatiques. Un courant de 1 ampère sera celui qui transporte 3×10^9 unités C. G. S. électrostatiques d'électricité par seconde.

On comprendra facilement la raison pour laquelle je n'attache pas aux unités employées leur signification électromagnétique. Un courant de convection de 1 ampère serait celui qui agit d'une certaine façon sur l'aiguille aimantée, or c'est précisément cette action qu'il s'agit de vérifier.

15. Calcul du courant de convection. — La rotation

du disque chargé produit une nappe de courants circulaires dont la densité est proportionnelle au rayon.

Fig. 3.



D disque.
A armatures.
B bobines induites.
b-b circuit auxiliaire.
G cadres en bois soutenant les bobines B.
F cadre soutenant les armatures.
V montant du bâti H.
c-c couronne en ébonite portant les balais de charge.
P poulie.
f-f fils amenant le courant de charge.
K poids assurant la stabilité.

J'appellerai intensité du courant de convection produit par la rotation du disque, la quantité d'électricité qui traverse par seconde un plan passant par l'axe du disque.

Soient, à un moment donné, Q la charge du disque, N le nombre de tours par seconde, l'intensité du courant de

convection sera

(1) $$i = NQ.$$

Soient c la capacité du condensateur formé par le disque tournant et ses armatures, E la différence de potentiel appliquée à ce condensateur. Nous supposerons que E est de la forme

$$E = E_0 \sin \omega t.$$

La charge du disque sera

$$Q = c E_0 \sin \omega t,$$

il en résulte

(2) $$i = N c E_0 \sin \omega t.$$

Pour avoir i on pourrait donc mesurer, en plus de N, la capacité c et la différence de potentiel E_0. Cela serait long et par cela même peu correct, étant donné que, pour avoir de bons résultats, les diverses mesures d'une expérience doivent se faire, autant que possible, simultanément. J'ai préféré procéder de la façon suivante :

Soit u le courant de charge du disque, on a

(3) $$u = \frac{dQ}{dt} = c\omega E_0 \cos \omega t;$$

en mettant

$$u_0 = c\omega E_0,$$

les équations (2) et (3) deviennent

$$i = N \frac{u_0}{\omega} \sin \omega t = i_0 \sin \omega t,$$

$$u = u_0 \cos \omega t.$$

Les valeurs efficaces des courants i et u sont donc reliées entre elles par la relation

(4) $$i_{eff} = \frac{N}{\omega} u_{eff}.$$

Il suffit donc de mesurer u_{eff} pour avoir immédiatement i_{eff}.

Remarquons qu'au point de vue des phases, le couran

de convection i est en retard de $\frac{\pi}{2}$ sur le courant de charge u (en prenant comme sens positif des courants de convection le sens de rotation du disque).

16. Calcul du courant induit I. — Calculons le courant I induit par le courant de convection i, dans le système oscillant formé par les bobines B et le condensateur C.

Les forces électromotrices agissant sur le système sont :

1° La force électromotrice provenant de la variation du flux à travers les bobines B. Ce flux magnétique se compose : du flux dû au courant de convection, il est proportionnel à celui-ci, soit Mi sa valeur ; du flux LI dû au courant I lui-même, L étant le coefficient de self-induction des bobines B. Le flux total sera donc

$$\Phi = Mi + LI,$$

et la force électromotrice

$$E = -\frac{d\Phi}{dt} = -M\frac{di}{dt} - L\frac{dI}{dt}.$$

2° La différence de potentiel V aux bornes du condensateur C. La loi d'Ohm donne alors

$$M\frac{di}{dt} + L\frac{dI}{dt} + V + RI = 0, \qquad \text{avec} \qquad CV = Q = \int I\,dt,$$

R étant la somme $R_b + R_g$ des résistances des bobines B et du galvanomètre.

Si, une fois le régime établi, nous supposons le courant I sinusoïdal, on a

$$\int I\,dt = -\frac{1}{\omega^2}\frac{dI}{dt},$$

$$I = -\frac{M\omega i_0}{\sqrt{R^2 + \left(L - \frac{1}{\omega^2 C}\right)^2 \omega^2}}\cos(\omega \quad - \alpha),$$

$$\tan g\alpha = \frac{L\omega - \frac{1}{\omega C}}{R}.$$

Le maximum du courant s'obtient pour la condition de résonnance $CL\omega^2 = 1$, auquel cas $\alpha = 0$, et

$$I = -\frac{M\omega i_0}{R}\cos\omega t,$$

$$(5)\qquad I_{eff} = \frac{M\omega}{R} i_{eff}.$$

Le courant I est en opposition avec u et en retard de $\frac{\pi}{2}$ sur i. Ce cas est celui où je me suis placé.

17. Les bobines induites E. — *Détermination des dimensions les plus avantageuses et de la résistance du galvanomètre.* — Reprenons la formule (5) en remplaçant R par $R_g + R_b$:

$$I_{eff} = \frac{M\omega}{R_b + R_g} i_{eff}.$$

M est le flux magnétique traversant les bobines, c'est-à-dire la somme des flux traversant chacune des spires, lorsque le courant de convection est égal à l'unité; soient m la valeur moyenne d'un de ces flux, n le nombre de spires, r la résistance des bobines si elles étaient réduites à une seule spire; on a

$$M = mn, \qquad R_b = n^2 r,$$

$$I_{eff} = \frac{m\omega}{nr + \frac{R_g}{n}} I_{eff}.$$

Le maximum de I_{eff} correspond à

$$nr = \frac{R_g}{n};$$

on a dans ce cas

$$R_b = R_g = n^2 r.$$

Donc, pour une bobine de dimensions déterminées (m et r constants) et pour un galvanomètre donné, le maximum d'intensité est obtenu en donnant au fil un diamètre tel que la résistance des bobines soit égale à celle du galvanomètre. La valeur de I_{eff} devient, dans ce

cas,

(6) $$I_{\text{eff}} = \frac{m\omega}{2nr} i_{\text{eff}}.$$

Ainsi l'intensité du courant induit est d'autant plus grande que le nombre de spires est plus petit, mais, en même temps, la résistance du galvanomètre diminue, et ce qui importe, ce n'est pas l'intensité du courant, mais la déviation qu'il peut produire dans le galvanomètre destiné à le mesurer. On sait que cette déviation Δ est, pour un galvanomètre de type donné, proportionnelle au courant et à la racine carrée de la résistance de son circuit :

$$\Delta = 2kn\sqrt{r}\, I_{\text{eff.}} = k\frac{m\omega}{\sqrt{r}} i_{\text{eff}}.$$

Ainsi la déviation qu'il s'agit de rendre maximum ne dépend que de r et de m, c'est-à-dire de la quantité de cuivre et de son emplacement par rapport au disque.

Δ croît d'abord avec la quantité de cuivre, mais de moins en moins vite, car le flux traversant une spire diminue à mesure que celle-ci s'éloigne du disque. En tenant compte de ces considérations, et pour ne pas avoir des poids trop lourds à manier, j'ai fixé le poids du cuivre à 40^{kg} environ, 20^{kg} par bobine induite.

La quantité de cuivre ainsi fixée, il fallait la placer dans la meilleure position, de façon que Δ ou $\frac{m}{\sqrt{r}}$ fût maximum.

Soit m' le flux traversant l'une des spires lorsque le courant de convection est égal à l'unité, on a, par définition,

$$m = \frac{\Sigma m'}{n}.$$

Pour trouver m', divisons la surface utile S (n° 23) du disque en couronnes élémentaires infiniment déliées, et soit μ le coefficient de mutuelle induction entre la spire

considérée et l'une de ces couronnes de rayon l et de largeur δl, soit ε le courant de convection pour cette couronne lorsque le courant total est l'unité, le courant dû à une couronne étant proportionnel à sa surface; on a

$$\varepsilon = \frac{2\pi l\,\delta l}{S},$$

et, par conséquent,

$$m' = \Sigma\mu\varepsilon = \frac{2\pi}{S}\Sigma\mu l\,\delta l,$$

$$m = \frac{2\pi}{nS}\Sigma\Sigma\mu l\,\delta l.$$

Soient V le volume du cuivre, s la section totale des bobines induites, a leur rayon moyen, ρ la résistivité du cuivre; on a

$$r = 4\pi^2\frac{\rho}{V}a^2;$$

la quantité qu'il s'agit de rendre maximum devient donc, α étant une constante,

$$\frac{m}{\sqrt{r}} = \alpha\frac{\Sigma\Sigma\mu l\,\delta l}{a} = \alpha A.$$

Le maximum a été déterminé par tâtonnement de la façon suivante.

Le rayon et les dimensions de la section des bobines induites ont été d'abord fixés arbitrairement. (Pour simplifier, je m'en suis tenu aux sections rectangulaires.)

J'ai pris (pour ce calcul) $n = 6$, j'ai de même divisé la surface S du disque en six couronnes de largeur croissant de la périphérie vers le centre pour tenir compte de l'importance, évidemment plus grande, des parties périphériques du disque.

J'ai calculé dans ces conditions et en me servant des Tables de Maxwell, la valeur de A. Puis j'ai fait varier le rayon et les dimensions de la section des bobines dans un sens ou dans l'autre, en calculant chaque fois la valeur de A; cinq déterminations de cette valeur me donnèrent,

avec une approximation suffisante, le maximum de A. Le rayon moyen des spires correspondant à ce maximum est de $a = 36^{cm}$.

La section de la bobine est de $25^{mm} \times 60^{mm} = 150^{mm^2}$; le grand côté du rectangle étant parallèle au disque.

La valeur de m, dans ces conditions, est de 580 unités C.G.S.

18. *Diamètre du fil.* — Déterminons maintenant le diamètre du fil ou, ce qui revient au même, le nombre n de spires ou encore la résistance du galvanomètre. Nous avons vu que la déviation Δ est indépendante de cette résistance; cela n'est vrai que si l'on néglige le foisonnement du fil; en réalité, il y a avantage à prendre un galvanomètre à gros fil, c'est-à-dire peu résistant. Il en est de même pour les bobines induites; j'ai pris pour celles-ci un fil facilement maniable de $1^{mm},2$ de diamètre, couvert d'une seule couche de coton. Avec ce fil, le nombre des spires induites est de 1600 (800 par bobine) et la résistance totale de 60 ohms; c'est aussi la résistance du galvanomètre choisi :

$$R = 120 \text{ ohms}.$$
$$R_b = R_g = 60 \text{ ohms},$$

Enfin la valeur de M, qui peut être appelée *coefficient d'induction des bobines* B *par rapport au disque*, est

$$M = 580 \times 1600 = 930000 \text{ unités électromagnétiques C.G.S.}$$

Le fil fut enroulé sur deux carcasses en fer à claire-voie ayant une gorge rectangulaire de $60^{mm} \times 25^{mm}$.

Le fil fut fourni en plusieurs morceaux, les extrémités des divers brins furent laissées en dehors de l'enroulement, elles ne furent soudées qu'une fois l'enroulement fini.

Les soudures, faites à l'étain, furent couvertes de ruban isolant.

Les connexions entre les deux bobines et toutes les

connexions du circuit induit furent faites à l'aide de serre-fils.

Les bobines enroulées furent couvertes d'abord d'une couche de papier isolant, ensuite de deux couches de papier d'étain, serrées par un fil métallique mis, par plusieurs de ses points, en communication avec le sol.

Ce papier d'étain formait écran et mettait les bobines induites à l'abri de l'induction électrostatique qu'aurait provoquée la présence du disque et du circuit amenant le courant de charge. D'ailleurs, toutes les parties du circuit induit voisines des fils à haut potentiel furent couvertes de papier d'étain mis à la terre.

La terre était constituée par les conduites de gaz.

Les bobines ainsi construites furent fixées sur deux cadres rectangulaires en bois C (*fig.* 3). Ces cadres reposent sur le bâti général H et sont soutenus par les montants verticaux V fixés au bâti.

19. Le galvanomètre. — Je ne me suis décidé à entreprendre ces recherches que lorsque je fus sûr que l'effet cherché pouvait être rendu assez considérable pour pouvoir être décelé et mesuré par un galvanomètre à cadre mobile. Les conditions mécaniques et magnétiques de la Sorbonne ne permettent, en effet, l'emploi du galvanomètre à aiguille sensible que pendant de courtes périodes de tranquillité, entre 2^h et 5^h du matin par exemple. Or, je m'étais proposé de réaliser une expérience qui puisse être répétée à toute heure de la journée. Le galvanomètre à aiguille eût été d'ailleurs sensible, non seulement aux effets étrangers à l'expérience, mais même aux trépidations et au champ magnétique dus à la marche des dynamos qui faisaient tourner le disque et le commutateur.

Le galvanomètre employé est à cadre mobile du type Deprez-d'Arsonval, il comporte deux circuits. L'un des circuits a une résistance de 60 ohms environ, il sert à la

mesure; l'autre circuit, d'une résistance de 4 ohms, est mis en court-circuit et sert d'amortisseur. Lorsque le galvanomètre sert comme balistique, le moment d'inertie du cadre peut être augmenté par l'adjonction de deux boules de laiton aux extrémités d'un bras horizontal solidaire du cadre; je me suis servi constamment de ce dispositif, il augmente considérablement la période d'oscillation du galvanomètre et le rend insensible aux variations du courant, rapides par rapport à cette période. Dans ces conditions, le galvanomètre était lent mais très stable; il suivait, avec un léger retard, les variations de vitesse du disque. Il était tout à fait insensible aux champs magnétiques extérieurs.

Le galvanomètre donnait une déviation de 1^{mm} sur échelle placée à 2^m pour un courant de $0,25 \times 10^{-8}$ ampère. Cette sensibilité a été déterminée plutôt à titre de renseignement, car, comme on le verra, elle peut ne pas intervenir dans la mesure. Il en est de même de sa résistance.

Le même galvanomètre, convenablement shunté, a servi à la mesure du courant de charge u qui était environ 10000 fois plus grande que le courant I.

On ne pouvait pas shunter en mettant tout simplement une résistance en dérivation aux bornes du galvanomètre, cette résistance aurait dû avoir moins de $\frac{1}{100}$ d'ohm, et les résistances de contact peuvent présenter des variations de cet ordre. J'ai employé le moyen suivant. Le galvanomètre est mis en série avec une résistance r_4 de 100000 ohms (*fig.* 1), et c'est le système ainsi formé qu'on shuntait avec une résistance r_5 de l'ordre de 100 ohms. Mais, dans ces conditions, le galvanomètre, fermé sur une résistance de 100000 ohms, n'était plus apériodique; pour lui rendre cette qualité, j'ai mis en dérivation, sur ses bornes, une résistance r_3 de 100 ohms.

La sensibilité du galvanomètre se trouvait ainsi réduite

dans le rapport

$$\frac{1}{n} = \frac{r_2}{160\,000}.$$

Sur la figure 1, le galvanomètre est représenté non shunté (les 100 000 ohms qui se trouvent en permanence aux bornes ne modifient pas la sensibilité d'une façon appréciable), il sert ainsi à la mesure de I. Pour le shunter comme il a été expliqué plus haut, il suffit d'interrompre 4-5 et de relier 5-6 et 7-8; le galvanomètre sert alors à la mesure de u. Ces détails ne sont pas sans intérêt, car l'une des conditions de réussite de ces expériences est d'opérer vite, et, par conséquent, de simplifier le plus possible les manipulations.

20. Production du courant de convection. — *Le disque tournant.* — Pour la production du courant de convection, on pourrait avoir recours, en dehors du disque, à un cylindre tournant autour de son axe ou à une courroie entraînée par deux poulies parallèles. Mais les difficultés de construction et les dépenses qu'auraient entraînées ces systèmes m'ont fait les écarter *a priori*. Enfin, on serait tenté de chercher à déceler le champ magnétique dû aux corps électrisés entraînés dans le mouvement de la terre; je montre plus loin les raisons pour lesquelles cette tentative n'aboutirait pas.

Je m'en suis donc tenu au disque. Le premier disque dont je me suis servi était en ébonite de $4^{mm},8$ d'épaisseur, il avait 80^{cm} de diamètre. Voici les raisons qui m'ont fait lui donner ce diamètre relativement considérable.

La formule (6) montre que l'effet cherché, c'est-à-dire le courant I induit dans les bobines B par le courant de convection i, est proportionnel à celui-ci et à m, et inversement proportionnel à la racine carrée de la résistance r des bobines B réduites à une seule spire.

On sait, d'un autre côté, que la résistance à la rupture du disque ne dépend que de sa vitesse périphérique.

On a donc tout avantage à augmenter le diamètre, car, pour une même vitesse périphérique, m et i augmentent avec le diamètre, tandis que r diminue, vu qu'il est possible de placer utilement plus de cuivre induit dans les bobines B. Il est, d'ailleurs, plus facile de réaliser des vitesses de rotation faibles.

Le disque était entièrement couvert de papier d'étain de $0^{mm},4$ d'épaisseur sur ses deux faces, sauf une partie centrale de 18^{cm} de diamètre qui assurait l'isolement du disque par rapport à l'axe.

La dorure, employée par presque tous les expérimentateurs pour métalliser la surface du disque, ne convenait pas; outre le prix assez élevé, il aurait fallu éviter de toucher les parties dorées du disque, ce qui l'aurait rendu peu maniable. Je me suis donc servi du papier d'étain.

Mais la façon habituelle de coller ce papier à la gomme laque dissoute dans l'alcool ne m'a pas réussi; au bout de 3 mois, la gomme laque n'était pas encore sèche, et le papier se détachait avec la plus grande facilité. Le procédé suivant m'a donné d'excellents résultats. La gomme laque en solution alcoolique était appliquée en couche mince sur le disque et sur le papier d'étain, et on la laissait sécher; le disque étant ensuite placé sur une surface bien plane et couvert du papier d'étain gommé, on pressait celui-ci avec un fer à repasser convenablement chauffé. La gomme laque fondait, et, en refroidissant, faisait adhérer parfaitement le papier d'étain. Pour éviter de détériorer le papier d'étain et modérer l'action de la chaleur, on interposait une feuille de papier entre l'étain et le fer chaud. On pouvait craindre le gondolement du disque lorsque celui-ci est en ébonite, il n'en est rien si l'on opère rapidement et sans laisser à la chaleur le temps de se transmettre à l'ébonite. Les deux faces du disque ainsi métallisé communiquaient entre elles par l'intermédiaire de six rondelles, de chaque côté, réunies entre elles par six petits boulons.

Le disque qui pesait environ 4^{kg}, ayant un moment d'inertie relativement considérable et devant être animé d'une grande vitesse de rotation, il a fallu le suspendre avec un soin spécial.

On sait que, pour éviter les pressions sur l'axe d'un corps animé d'un mouvement de rotation, il faut que l'axe de rotation soit un axe principal d'inertie passant par le centre de gravité. Pour un disque flexible, il faut se contenter de placer l'axe, autant que possible, perpendiculaire au plan du disque et de le faire passer par le centre de gravité.

Le centre de gravité du disque fut d'abord déterminé en le suspendant successivement par trois points de sa périphérie et en prenant l'intersection des trois directions tracées chaque fois sur le disque par un fil à plomb passant par le point de suspension. Le disque fut ensuite monté sur son axe; à cet effet, une assiette ajustée sur l'axe, et bien tournée, fut centrée sur le disque et fixée sur celui-ci à l'aide de huit boulons et d'une rondelle. On voit ce montage, qui est le montage définitif, sur la figure 3. Pour finir d'équilibrer le disque ainsi monté, on le posait, par l'intermédiaire de l'axe, sur deux couteaux situés dans un plan horizontal, et on limait légèrement les bords du disque de façon qu'il fût en équilibre indifférent dans toutes les positions autour de l'axe.

Cet équilibrage est indispensable; en effet, pour un disque pesant 5^{kg} et tournant à 1800 tours par minute, une excentricité de 1^{mm} seulement donnerait sur l'axe une pression de 20^{kg} et provoquerait des vibrations intolérables.

L'axe qui supportait le disque avait 10^{mm} de diamètre, il tournait dans les deux coussinets (*fig.* 3) d'un petit bâti de moteur électrique, soutenu lui-même par un bâti en bois H' reposant directement sur le sol.

Le disque est en porte-à-faux à l'une des extrémités

de l'axe, l'autre extrémité porte la poulie P servant à l'entraînement du disque.

Dans ces conditions et par suite de l'équilibrage parfait du disque, celui-ci tourne admirablement bien ; à 1800 tours on sent à peine vibrer son support. Le disque, légèrement gondolé au repos, se redresse à partir de 200 ou 300 tours et devient parfaitement plan. Malheureusement lorsque le disque est placé entre les deux lames de verre formant armatures, il se produit de violents mouvements d'air qui, à partir de 900 tours, font fléchir rythmiquement et de plus en plus le disque, jusqu'à ce qu'il vienne toucher alternativement les armatures. A cause de cet inconvénient les expériences avec le disque d'ébonite ne purent être faites qu'à des vitesses inférieures à 900 tours par minute.

Pour les expériences relatives à l'entraînement de la charge, je me suis servi de deux disques d'aluminium ayant, l'un une épaisseur de $1^{mm},2$, l'autre une épaisseur de 4^{mm}. Ces disques portaient un trou central de 5^{cm} de diamètre, un manchon en ébonite de même diamètre était fixé sur l'axe; le disque était monté sur ce manchon au moyen de deux fortes rondelles dont l'une est solidaire du manchon, et se trouvait isolé de l'axe par une épaisseur de 15^{mm} d'ébonite.

Avec le disque de $1^{mm},2$, comme avec le disque d'ébonite et pour la même raison, je ne pus dépasser 850 tours par minute. Ce n'est qu'avec le disque de 4^{mm} que je pus arriver dans de bonnes conditions à 1400 tours; au delà, les mouvements de l'air faisaient trembler les armatures et les bobines induites; de plus, vu le poids du disque, 6^{kg} environ, l'axe commençait à chauffer.

21. *Moteur et nombre de tours du disque.* — Le disque était mis en mouvement par un moteur électrique Gramme à champ fermé d'une puissance de 2,5 chevaux sur 110 volts; il était situé à 3^{m} du disque. La transmission se faisait par une corde à boyau de 4^{mm} de diamètre, por-

tant une épissure; la poulie du moteur avait 18^{cm} de diamètre, celle du disque 12^{cm}.

Le nombre de tours était compté au compte-tours, celui-ci était appliqué directement sur l'axe soutenant le disque de côté de la poulie. Mais, pour mesurer le nombre de tours au moment même de l'expérience, il aurait fallu un deuxième opérateur; d'ailleurs on n'aurait eu ainsi que la vitesse moyenne pendant les 20 à 30 secondes nécessaires pour la mesure. J'ai préféré opérer de la façon suivante : le moteur du disque était excité séparément; en mettant le secteur à 110 volts aux bornes de la bobine inductrice, le fer est ainsi aimanté à saturation et le champ peut être considéré comme constant malgré de faibles variations du courant inducteur; dans ces conditions la vitesse de rotation est proportionnelle à la force électromotrice induite, c'est-à-dire pratiquement à la différence de potentiel des balais. Un voltmètre fut placé entre les balais et pour chaque vitesse du disque mesurée au compte-tours on notait le voltage. Le courant était envoyé dans l'induit de la machine à travers un rhéostat qui permettait de régler la vitesse par degrés insensibles. En réalité des mesures ne furent faites qu'aux environs des vitesses suivantes : 200, 500, 700, 800, 850 tours pour le disque d'ébonite; 850 tours pour le disque d'aluminium de $1^{mm},2$ d'épaisseur; 1400 tours pour le disque d'aluminium de 4^{mm} d'épaisseur.

Pour chacune de ces vitesses on avait noté la position exacte de l'aiguille du voltmètre. Si pendant l'expérience l'aiguille se trouvait dans une position un peu différente de la position étalonnée, on interpolait. J'avais ainsi la vitesse réelle du disque au moment de l'observation. La fixité de l'aiguille du voltmètre indiquait la constance du nombre de tours.

Pour le changement de sens de rotation de la machine et du disque il suffisait de changer le sens du courant dans l'induit.

Vers 800 tours à la minute le disque mettait environ 30 secondes pour s'arrêter et reprendre en sens contraire la même vitesse.

Le glissement de la corde était inappréciable et en tout cas constant; cette corde de diamètre largement suffisant (4^{mm}) pour la petite puissance transmise (60 watts à 850 tours) était soigneusement résinée et le grand diamètre des poulies donnait un bon enveloppement. La proportionnalité du voltage au nombre de tours montrait d'ailleurs que le glissement était négligeable ou constant.

Le grand moment d'inertie du disque assurait la régularité de son mouvement.

Le plan d'orientation par rapport au champ magnétique terrestre était indifférent, je ne m'en suis pas inquiété.

22. *La charge du disque* se faisait par dix petits balais en clinquant (balais de machine électrostatique) réunis à l'un des pôles du secondaire du transformateur et montés régulièrement sur une couronne d'ébonite c (*fig.* 3). Ces balais frottent sur une couronne en clinquant collée sur le papier d'étain à cet endroit.

Lorsque le disque et ses armatures portaient des secteurs isolés pour assurer l'entraînement de la charge du disque et empêcher le glissement de la charge induite à la surface des armatures, les balais n'étaient pas directement en communication avec le fil amenant le courant; ce fil plongeait dans un verre d'eau distillée, chaque balai se continuait d'autre part par un fil qui plongeait également dans le verre. Chaque balai communiquait ainsi avec le pôle du transformateur par l'intermédiaire de très grandes résistances liquides.

Un dispositif analogue était adopté pour les secteurs des armatures. Sans cette précaution l'emploi des secteurs isolés aurait été illusoire, car ils auraient été mis en court-circuit par les balais. Avec le dispositif adopté pour aller d'un secteur à l'autre, la charge aurait dû traverser une très grande résistance liquide.

L'espacement des secteurs à l'endroit où ils touchaient les balais était tel que chaque secteur se trouvait à tout moment en communication avec au moins un balai; d'un autre côté un balai ne pouvait pas toucher deux secteurs à la fois.

Comme on le verra plus loin, la suppression de ces résistances et le remplacement des secteurs isolés par une couche continue de papier d'étain n'introduisit aucune modification.

23. Les armatures A (*fig.* 1 et *fig.* 3) entre lesquelles tourne le disque ont pour but d'augmenter la capacité du disque, elles forment en même temps un premier écran électrostatique empêchant la charge du disque d'agir sur le circuit induit. Les armatures sont formées de deux lames de verre à vitre rectangulaires, de 4^{mm} d'épaisseur et de $100^{cm} \times 110^{cm}$; elles portent au centre un grand trou de 24^{cm} laissant passer l'axe du disque et les petits balais le chargeant. Les lames sont couvertes sur l'une des faces de papier d'étain appliqué de la même manière que sur le disque. (Pour éviter l'éclatement du verre sous l'action de la chaleur il faut opérer vite et sans trop appuyer le fer chaud).

L'écartement des lames est de 33^{mm}, ce qui laisse de chaque côté du disque une couche d'air de 14^{mm}; cette couche n'a pas une épaisseur bien uniforme à cause du défaut de planicité du verre et de la variation de son épaisseur. Mais cette variation, comme on le verra, n'introduit pas d'erreur dans les mesures.

Les deux lames sont soutenues, à la façon des vitres, par un cadre rectangulaire en bois F (*fig.* 3), leur écartement est maintenu par une languette de bois de 33^{mm}. Le cadre repose sur le plancher du bâti H et se trouve maintenu par les montants V au moyen de quatre vis de pression de chaque côté; ces vis servent à régler la position des lames, de façon à les rendre parallèles au disque et à égale distance de celui-ci.

Les premières expériences ont été faites, par crainte de l'étincelle, avec les faces métallisées vers l'extérieur, de sorte que les lames de verre se trouvaient entre le disque et le papier d'étain. Ensuite les lames furent retournées et les faces métalliques furent placées à l'intérieur.

Le papier d'étain couvrait toute la surface des lames, sauf une partie centrale de 30^{cm} de diamètre; il en résulte que la partie *utile* du disque, formant condensateur avec les armatures, est une couronne de 25^{cm} de largeur comprise entre deux circonférences de 30^{cm} et de 80^{cm} de diamètre.

Dans ces conditions, la capacité c du disque, si l'on néglige l'influence des bords, serait de 490 unités C.G.S. électrostatiques, soit environ $5,50 \times 10^{-10}$ farad.

Les deux armatures sont métalliquement réunies entre elles par le fil l et mises à la terre par le conducteur t (*fig.* 1).

24. Le transformateur T (*fig.* 1) a pour but d'élever la tension du secteur de 110 volts à la tension nécessaire pour la charge du disque. Comme sous la tension maximum employée (environ 10000 volts) le courant de charge u ne dépasse pas 0,00015 ampère, j'ai pu prendre comme transformateur une bobine de Ruhmkorff (20^{cm} à 25^{cm} d'étincelle), dont j'ai calé l'interrupteur.

Mais lorsqu'on emploie en courant alternatif ces bobines à circuit magnétique ouvert, le courant qu'il faut envoyer dans le primaire pour obtenir la tension voulue, est relativement considérable. Ce courant, dont la prise est voisine des bobines induites B, constitue une cause de perturbation, de plus il risque d'échauffer outre mesure le primaire de la bobine; il y avait donc tout intérêt à le réduire le plus possible; dans ce but j'ai fermé le circuit magnétique par une pièce en U en fer doux feuilleté. Cette disposition réduisit le courant primaire au quart de la valeur qu'il aurait eue avec le circuit magnétique ou-

vert; il ne dépassa pas 2 ampères au cours des expériences.

Le circuit magnétique fermé avait aussi le grand avantage d'avoir beaucoup moins d'action extérieure.

Une résistance liquide r_h (*fig.* 1) et un ampèremètre I étaient intercalés entre le secteur et le transformateur; ils servaient au réglage du courant primaire et par conséquent au réglage du potentiel de charge du disque. La résistance liquide était constituée par deux larges électrodes en cuivre qui pouvaient plonger plus ou moins dans une solution de sulfate de cuivre. Une résistance semblable réglait aussi le courant alternatif alimentant le moteur synchrone M du commutateur.

Les résistances liquides sont facilement réglables, mais leur grand avantage c'est de ne pas créer de champ magnétique comme l'auraient fait des bobines de self ou même des rhéostats à boudins. Cela était très important, puisque pour la commodité des manipulations ces résistances se trouvaient sous la main de l'opérateur et, par conséquent, très voisines des bobines induites B.

Le transformateur était au commencement placé dans la chambre même des expériences, il était placé aussi loin que possible des bobines induites, mais au voisinage du commutateur et des fils de connexion. Malgré la fermeture de son champ magnétique, le transformateur produisait des effets d'induction parasites sur les bobines B et des effets d'induction électrostatique sur les fils de connexion qui se trouvaient dans son voisinage. J'ai donc été conduit à éloigner le transformateur qui fut mis dans la cour du laboratoire, à une vingtaine de mètres des appareils.

Deux fils soigneusement isolés amenaient le courant au disque et à ses armatures; aucun interrupteur ne se trouvait sur ces fils, l'interruption et le renversement du courant (décalage à 180°) se faisaient dans le primaire du transformateur, au moyen de deux cavaliers et de quatre godets à mercure : 9, 10, 11, 12 situés près de l'opérateur.

25. *Le courant* alternatif alimentant le primaire du transformateur était fourni par le secteur de la Ville (rive gauche). La fréquence de ce courant est d'environ $f = 42$ périodes à la seconde. La *pulsation* ω figurant dans les formules est donc

$$\omega = 260 = 2\pi f.$$

26. Le condensateur C qui, avec les bobines B placées en série, formait le système oscillant, était un condensateur étalon d'une capacité totale de 10 microfarads.

La capacité employée correspondant à l'accord est d'environ 5 microfarads; elle a été calculée à l'aide de la formule

$$C = \frac{1}{L\omega^2},$$

L étant le coefficient de self-induction des bobines B.

Cette capacité a été aussi déterminée expérimentalement en lançant un courant alternatif de même pulsation ω, dans un circuit voisin des bobines B et en faisant varier la capacité jusqu'à ce que le courant induit dans ces dernières soit maximum.

Quel est, au point de vue de l'effet obtenu, l'avantage de l'introduction dans le circuit induit du condensateur C satisfaisant à la condition de résonance?

Nous avons vu que, dans le cas de l'accord, le courant induit I a pour valeur

$$I = \frac{M\omega}{R} i.$$

S'il n'y avait pas de condensateur dans le circuit, le courant induit serait

$$I' = \frac{M\omega}{\sqrt{R^2 + L^2\omega^2}} i;$$

le rapport entre ces deux courants est

$$\frac{I}{I'} = \sqrt{1 + \frac{L^2\omega^2}{R^2}}.$$

or,

$$R = 120 \text{ ohms}, \qquad \omega = 260, \qquad L = 3 \text{ henrys},$$

il en résulte

$$\frac{I}{I'} = 6,5\,;$$

ainsi, les déviations observées lorsque le condensateur se trouve dans le circuit devraient être 6,5 fois plus grandes que celles observées sans condensateur. En réalité, le rapport observé ne fut que de 4,5.

Pendant quelque temps, je ne sus comment expliquer cette différence, qui ne pouvait être attribuée aux erreurs d'expérience. Ce n'est que lorsque je m'aperçus du puissant amortissement des déviations par les lames métalliques voisines du disque que je trouvai l'explication cherchée. La carcasse en fer soutenant les bobines B forme amortisseur, et son effet, comme on le verra (n° 42), est équivalent à une augmentation de la résistance du circuit induit dans le rapport de 1 à 1,5 environ.

Si l'on remplace dans la formule précédente R par 1,5R, on trouve

$$\frac{I}{I'} = 4,4,$$

résultat voisin de celui réellement observé.

Un autre avantage de l'accord est, au point de vue des mesures, la coïncidence de phase entre le courant de charge u et le courant induit I et, d'une façon générale, le fait que tous les courants intervenant dans ces expériences sont, soit en phase, soit à 90° les uns des autres.

27. Redressement des courants alternatifs. — Le courant alternatif induit dans les bobines B par le courant de convection est trop petit pour pouvoir être mesuré directement par un électrodynamomètre ou un galvanomètre à aiguille de fer doux ; il a donc fallu redresser ce courant en intervertissant synchroniquement les connexions des bornes du galvanomètre avec les extrémités des bobines B.

J'ai trouvé avantage à redresser tous les courants intervenant dans l'expérience, tels le courant de charge u et les courants auxiliaires remplaçant le courant de convection. Le même appareil m'a servi pour tous les courants.

J'ai dû renoncer aux commutateurs tournants habituels à cause des forces électromotrices parasites provoquées par le frottement des balais sur les bagues.

Le commutateur-redresseur dont je me suis servi [1] était formé d'une lame vibrante L (*fig.* 4) en ébonite, munie de deux bagues métalliques c, c'; ces bagues touchaient alternativement les lames d'acier à ressort l_1, l_2 et l_3, l_4 qui fléchissaient dans un plan normal à la lame L. Les bagues c, c' sont reliées aux bornes du galvanomètre, les lames l_1, l_3 à l'une des extrémités des bobines B, les lames l_2, l_4 à l'autre extrémité. Les connexions du galvanomètre et des bobines B sont donc interverties à chaque oscillation simple de la lame vibrante L. Cette lame oscillait sous l'action d'un excentrique E monté sur l'axe X d'un petit moteur synchrone, alimenté lui-même par le secteur à courants alternatifs.

Pour éviter les forces électromotrices parasites, les lames l et les bagues c ont été platinées sur les côtés où elles se touchaient.

Sur la figure 4, la lame L est à l'extrémité de sa course vers la gauche. Les lames l sont vues de bout; l_3, l_4 sont au repos; l'_3, l'_4 sont les positions qu'occupent ces lames lorsque L se trouve à l'extrémité de sa course vers la droite.

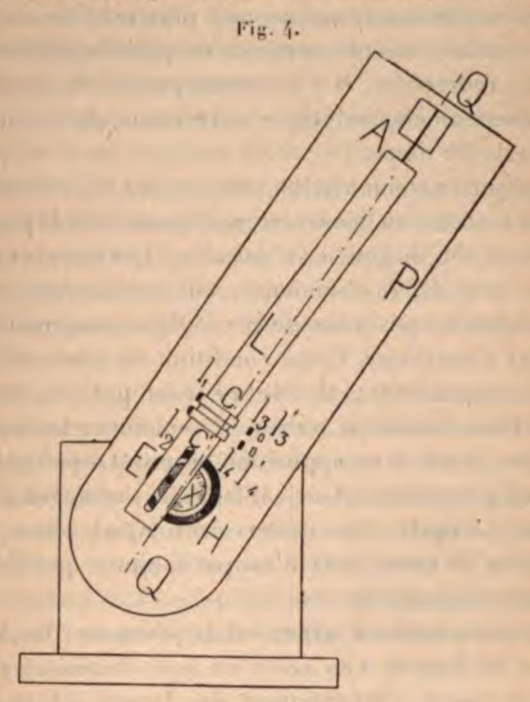
La commutation se fait lorsque l'excentrique E traverse le plan QQ qui passe par l'axe du moteur et par le point de suspension A de la lame vibrante; pour que le redressement soit complet il faut qu'à ce même moment l'in-

---

[1] Ce commutateur a été construit par l'habile mécanicien du Laboratoire des Recherches, M. Charpentier.

tensité du courant passe par zéro. A cet effet, le système formé par la lame vibrante L et les quatre lames l est fixé sur une lame de laiton P, mobile autour d'un manchon H concentrique à l'axe; de cette façon le plan QQ

Fig. 4.



peut être fixé dans une position quelconque autour de l'axe X, et la commutation peut se faire à un moment quelconque de la période du courant à redresser. La position pour laquelle le redressement est complet se trouve pratiquement en déplaçant la plaque P jusqu'à ce que le courant redressé soit maximum.

La position du plan QQ dépend donc de la phase du courant à redresser et l'on peut dire que l'appareil constitue un véritable phasemètre. On peut dire aussi que le commutateur lui-même, dans une position déterminée, a une phase et qu'il ne redresse que la composante du cou-

rant en phase avec lui. Ainsi, un courant en quadrature avec un courant pour lequel l'appareil a été réglé n'est pas redressé du tout, il reste alternatif et ne fait pas dévier le galvanomètre. Le système formé par le redresseur et le galvanomètre n'est pas non plus sensible aux courants continus ou aux courants de période différente de celle du redresseur. Il n'en aurait pas été de même avec un redresseur électrolytique ou avec un galvanomètre à aiguille de fer doux.

Pour que la commutation soit parfaite, il est nécessaire que, au moment où l'excentrique E passe dans le plan QQ, le contact des bagues c, c' avec l_1, l_2 finisse et que le contact avec l_3, l_4 commence, ou inversement, et cela pour toutes les positions du plan QQ correspondant aux courants à redresser. Cette condition est assez difficile à obtenir exactement; si elle ne l'est pas, les courants seront imparfaitement redressés, seulement les courants de même phase ou en opposition le seront à peu près dans la même proportion. Ainsi, il faudrait s'arranger de façon que les courants à comparer aient même phase, mais, comme on le verra, cela n'est pas toujours possible et il en résulte une erreur.

Une autre cause d'erreur est la suivante : les lames l suivent les bagues c en vertu de leur élasticité; si, à un moment donné, l'accélération des bagues dépasse celle fournie aux lames par leur élasticité, les lames l quitteront les bagues et le courant (s'il est de tension faible, comme celui induit par la convection dans les bobines B) se trouvera interrompu; si, au contraire, le courant est de haute tension, comme le courant de charge u, il passera à travers une étincelle. C'est cette étincelle, observée dans l'obscurité, qui m'a fait trouver cette cause d'erreur.

En résumé, les erreurs provenant du commutateur consistent dans un redressement incomplet du courant, elles feront donc paraître l'effet observé moindre que l'effet prévu.

Le moteur actionnant le commutateur est un petit moteur à courant continu dont l'axe, outre le collecteur et les balais servant au courant continu, comporte deux bagues sur lesquelles viennent frotter deux balais mis en relation avec le secteur à courants alternatifs; ces deux bagues sont reliées respectivement à deux points de l'induit diamétralement opposés.

Les inducteurs sont excités séparément par un courant pris sur les accumulateurs du laboratoire.

Le moteur est lancé à une vitesse voisine du synchronisme, à l'aide du courant continu; une fois la vitesse atteinte, on lance le courant alternatif et l'on coupe le continu. Le moteur devient alors synchrone et tourne à 42 tours par seconde, fréquence du secteur de la ville.

Théoriquement, pour maintenir la différence de phase entre le commutateur et le courant à redresser, il faudrait veiller à la constance de l'excitation et à celle du courant lancé dans l'induit; en réalité, comme l'on se trouve aux environs du redressement parfait, un décalage de quelques degrés même ne modifie pas sensiblement la valeur du courant redressé. J'ai employé pour le réglage du courant du moteur une résistance liquide, analogue à celle du transformateur.

Les expériences.

Je diviserai les expériences faites en trois catégories :

1° Expériences qualitatives;

2° Vérification de la proportionnalité du courant de convection au courant induit;

3° Expériences quantitatives. Valeur de v.

Cette division est justifiée par les moyens employés, différents pour chacune des catégories, et par la précision obtenue, différente aussi d'une catégorie à l'autre.

28. Expériences qualitatives. — Elles ont pour but de

montrer que le courant de convection produit par la rotation du disque chargé induit dans les bobines B un courant ayant la phase prévue par la théorie.

La difficulté de ces expériences vient de ce que l'effet cherché, relativement petit, se trouve noyé dans une foule d'autres effets secondaires, qu'il faut d'abord éliminer avec le plus grand soin.

Voici quels sont ces effets et les moyens employés pour les éliminer.

29. *Effets d'induction électrostatique,* provenant de l'influence du circuit de charge sur le circuit induit; on les élimine complètement en entourant ce dernier, dans toutes ses parties voisines du premier, de papier d'étain mis soigneusement à la terre et formant écran électrique.

30. *Incursion directe de courants étrangers dans le circuit induit.* — Le circuit induit partant des bobines B, qui en font partie, passe par la table de l'opérateur, par le redresseur et arrive enfin au galvanomètre; il est exposé à recevoir, sur son parcours, des courants étrangers, voici comment :

Supposons, par exemple, que la résistance d'isolement qui sépare l'une des lames l du commutateur, du pôle à 110 volts du moteur M, soit de 10^8 ohms et que l'isolement du circuit induit total par rapport à la terre soit du même ordre. Ce sont là des isolements difficiles, sinon à obtenir, du moins à entretenir; dans ces conditions un courant de $\frac{110}{2 \times 10^8}$ ampère s'établit qui va de la lame l à la terre par le chemin le plus court électriquement, une partie de ce courant traverse le galvanomètre; si cette partie n'était que $\frac{1}{5}$ du courant précédent, elle suffirait pour faire dévier le galvanomètre de 40^{mm}.

Ces perturbations sont très irrégulières et très gênantes; je suis arrivé à m'en débarrasser complètement en réalisant l'idée suivante : protéger le circuit induit par des isolants qui peuvent être médiocres et protéger à leur

tour ceux-ci par des conducteurs mis à la terre. Cela était déjà fait pour les bobines B. Les bornes et les godets à mercure soutenant les fils de connexion du circuit induit furent placés sur des plaques d'ébonite ou de paraffine reposant elles-mêmes sur des lames métalliques mises à la terre. De même, les parties métalliques du commutateur soutenant la lame vibrante L et la pièce d'ébonite sur laquelle étaient fixées les lames *l* furent également mises à la terre.

31. *Les vibrations mécaniques des bobines induites* B faisant varier le flux embrassé par celles-ci, produisent des courants induits parasites et irréguliers; pour les éviter, le bâti supportant les bobines est indépendant de celui supportant le disque. Néanmoins, les mouvements d'air produits par le disque quand il tourne à très grande vitesse font vibrer les armatures qui transmettent leurs vibrations aux bobines B, mais leur effet ne se fait sentir qu'à partir de 1400 tours, vitesse qui n'a été atteinte qu'avec le disque d'aluminium épais.

32. *Effets d'induction électromagnétique produits par les circuits voisins du circuit induit.* — Remarquons d'abord à ce sujet que la méthode employée elle-même éliminait une grande partie de ces effets; car le système oscillant (bobine B, condensateur C) ne renforce que les courants ayant la période propre du système; d'un autre côté, nous avons vu que le système formé par le commutateur et le galvanomètre n'est sensible qu'aux mêmes courants et seulement à la composante de ces courants en phase avec le commutateur. Il en résulte que la création de champs très intenses au voisinage des bobines B, comme ceux produits par la mise en marche des dynamos, leur changement de vitesse ou de sens de rotation laissent le galvanomètre parfaitement tranquille.

Il en est de même des courants de fréquence double induit par le moteur synchrone M actionnant le commutateur. Enfin, si le commutateur est réglé pour redresser

le courant de charge u ou le courant de même phase I, le courant induit dans les bobines B par le courant de charge u, qui pourtant est voisin de celles-ci, n'a pas d'action sur le galvanomètre puisqu'il est en quadrature avec le commutateur.

Les effets secondaires les plus puissants sont dus aux courants alternatifs alimentant le transformateur T et le moteur synchrone M, ainsi qu'au champ magnétique incomplètement fermé du transformateur.

Au début, lorsque le transformateur T se trouvait dans la pièce même où se faisaient les expériences, je pouvais équilibrer pendant quelque temps ces trois effets en déplaçant convenablement le transformateur T ; mais comme les effets à équilibrer étaient relativement énormes, la moindre variation de l'un d'entre eux faisait dévier le galvanomètre.

Dans la suite, le transformateur fut transporté, comme il a été dit, loin des appareils, dans la cour du laboratoire, et au lieu de compenser les effets l'un par l'autre, je les ai annulés séparément ; à cet effet, chaque circuit parcouru par des courants alternatifs comportait une partie mobile, ou cadre, formée de plusieurs spires, qu'on déplaçait de façon à annuler le coefficient d'induction mutuelle entre le circuit considéré et les bobines induites B.

Les effets secondaires provenant de l'expérience même se trouvaient donc annulés, mais d'autres effets, étrangers à l'expérience, rendaient toute mesure impossible lorsqu'ils se produisaient; tels étaient le fonctionnement dans le voisinage des bobines de Ruhmkorff et le fonctionnement des lampes alimentées en courant alternatif.

En particulier, le fonctionnement des lampes de l'amphithéâtre de Physique, qui se trouve pourtant à une hauteur de trois étages au-dessus de la cave où je travaillais, induisait dans les bobines B un courant tel que le cadre du galvanomètre était calé.

33. *Marche d'une expérience.* — Les courants à comparer sont : le courant de charge u et le courant I induit dans les bobines B par le courant de convection, si celui-ci produit un effet magnétique. Ces deux courants ont même phase ou sont en opposition (n° 69) suivant le sens de rotation du disque; il suffit donc de régler le commutateur à l'aide du courant u; il sera réglé par cela même, pour le courant I. A cet effet, on shunte le galvanomètre (n° 19) et on le place sur le circuit de charge ([1]); on met le commutateur en marche et on lance le courant dans le primaire du transformateur (charge du disque). On observe alors la déviation du galvanomètre et l'on déplace la plaque P du commutateur (n° 27) jusqu'à ce que la déviation soit maximum. On fixe la plaque dans cette position, et le commutateur se trouve réglé.

Cette opération se fait très facilement et d'ailleurs une fois pour toutes.

Le galvanomètre non shunté se trouvant sur le circuit induit et le spot au zéro, on met le commutateur en marche et, s'il y a un déplacement du spot, on le ramène au zéro en agissant sur le cadre Q_3 du circuit alimentant le moteur M, on annule ainsi le coefficient d'induction mutuelle entre ce circuit et les bobines B. On laisse le commutateur marcher quelque temps et l'on constate que le spot reste tranquille au zéro.

Le circuit du courant alimentant le transformateur se compose de deux parties : l'une 11-S-12 dans laquelle le courant a toujours la même phase, l'autre 11-T-12 dans laquelle le courant est tantôt en phase avec le précédent, tantôt en opposition, suivant que les connexions entre les godets sont celles de la figure 1 ou : 9-11, 10-12. Il faut évidemment annuler séparément les coefficients d'in-

(1) Sur la figure 1 le galvanomètre se trouve sur le circuit du courant induit I; pour le mettre sur le circuit de charge, il suffit de couper les communications entre les godets 13-14, 16-17 et de les établir entre 14-15, 17-18.

duction de chacune de ces parties, en se servant des deux cadres mobiles Q_1 et Q_2. Le cadre Q_4 a été reconnu inutile, car le courant induit par u dans les bobines B est en quadrature avec le commutateur.

Les effets secondaires étant ainsi annulés, le commutateur étant en marche et le spot au zéro, on fait les observations suivantes :

1° On charge le disque au repos en réunissant tantôt 10-11, 9-12, tantôt 9-11, 10-12, et l'on constate que le spot reste immobile.

La charge du disque au repos ne produit donc aucun effet.

2° Le disque non chargé est mis en mouvement tantôt dans un sens tantôt dans l'autre, et l'on constate encore l'immobilité du spot. Donc, ni le mouvement du disque ni la mise en marche, l'arrêt ou le renversement de marche de la dynamomotrice du disque ne produisent aucun effet.

3° Le disque chargé (10-11, 9-12) est mis en mouvement et l'on constate des déplacements du spot, à partir du zéro, égaux et de signes contraires, pour des vitesses du disque égales et de signes contraires. De plus, le sens des déviations est celui prévu par la théorie. On reconnaît avec quelque attention ce sens d'après le sens de la déviation donnée par le courant de charge, d'après les connexions du circuit induit et celle du circuit de charge, et d'après le sens de rotation du disque.

4° Si le disque est chargé par un courant à 180° du courant précédent (9-11, 10-12), le sens des déplacements observés est inverse; c'est-à-dire que pour un même sens de rotation du disque, si le déplacement au 3° se faisait à droite, il se fait à gauche et réciproquement.

5° Le disque animé d'une vitesse constante est électrisé tantôt dans un sens (10-11, 9-12), tantôt dans l'autre (9-11, 10-12), on observe des déplacements égaux et de signes contraires.

Dans toutes ces expériences, si l'on opère vite, le spot suit le mouvement du disque avec un léger retard dû au grand moment d'inertie du cadre du galvanomètre et à son amortissement puissant; mais, si on laisse le disque s'arrêter lentement, le spot revient au zéro en même temps que le disque s'arrête.

6° On constate que, si l'on place la plaque P du commutateur dans une position perpendiculaire à celle qu'elle occupe dans les expériences précédentes, les déviations sont nulles. Le courant induit a donc bien la phase prévue par la théorie, celle de u.

Les expériences 1°, 3°, 4°, 5° exigent pour bien réussir une annulation parfaite des effets secondaires d'induction électro-magnétique et en particulier la fixité du spot pour le décalage à 180° du courant de charge, ce qui est assez difficile à obtenir et surtout à maintenir.

Ces expériences exigent encore que le disque au repos soit plan et normal à son axe, sans cela le redressement du disque, lorsqu'il est en mouvement, fait varier sa capacité; le courant de charge varie et il en résulte une dissymétrie dans les déviations observées pour des vitesses égales et de signes contraires, car l'effet produit par le redressement du disque est indépendant du sens de rotation.

Cette dissymétrie se produit encore pour une autre raison; si le disque est gondolé au repos, il n'est pas symétrique par rapport aux armatures et l'effluve peut se produire aux points les plus rapprochés de celles-ci, or le courant qui alimente l'effluve (courant watté) est en quadrature avec le courant de charge proprement dit u, il produit donc un effet sur le galvanomètre et la dissymétrie dont il est question se produit. Pour éviter l'effluve on est donc forcé de diminuer de beaucoup, si le disque est fortement gondolé, le potentiel de charge.

Ces expériences ont été faites sous cette forme parce qu'elles paraissent plus satisfaisantes, du moins au

premier abord; on peut les remplacer avec avantage par les suivantes, moins brillantes mais plus correctes. Elles n'exigent ni l'annulation parfaite des effets secondaires mais seulement leur constance, ni la planicité du disque au repos.

7° Le disque étant chargé (10-11, 9-12) on le fait tourner et l'on note la position du spot sans s'inquiéter s'il est ou non au zéro, ensuite on arrête le disque et on le lance en sens inverse. On observe que, dans ces conditions, le spot se déplace *vers la droite* par exemple, à partir de sa première position et d'une quantité 2δ correspondant au double du courant induit.

8° Le disque étant chargé par un courant à 180° du précédent (10-12, 9-11), on répète exactement les mêmes opérations, et l'on constate que cette fois le spot se déplace à partir de sa première position, *vers la gauche* et de la même quantité 2δ.

Le disque étant toujours en mouvement et redressé au moment des observations, on n'a pas à s'inquiéter s'il est ou non gondolé au repos.

D'un autre côté les effets secondaires n'ont pas besoin d'être nuls, mais seulement *les mêmes* aux moments où se font les deux observations de la position du spot.

Remarquons d'ailleurs, à cette occasion, que, d'une façon générale, dans toutes les expériences relatives à la convection électrique, les effets secondaires, quelque grands qu'ils soient, *pourvu qu'ils soient constants*, ne modifient en rien les effets attendus. Cela tient à ce que les équations qui relient le champ magnétique aux courants sont linéaires.

Il y a bien entendu avantage à avoir des effets secondaires assez petits pour que leur variation dans l'intervalle de deux lectures soit négligeable.

Ces expériences sont *très nettes* et ne peuvent déjà laisser aucun doute sur l'existence d'un effet magnétique de la convection électrique.

34. Vérification de la proportionnalité du courant de convection au courant induit. — Si le courant de convection produit par la rotation du disque est équivalent, au point de vue magnétique, à un courant de conduction, le courant I qu'il induit dans les bobines B devra lui être proportionnel. Le courant induit I sera donc proportionnel au nombre de tours N et à la charge du disque ou, ce qui revient au même, au courant de charge u. Appelons 2δ la double déviation produite dans le galvanomètre par le courant I redressé, Δ la déviation produite dans le galvanomètre shunté par le courant u; la formule qu'il s'agit de vérifier est

$$2\delta = \alpha N \Delta,$$

α étant une constante.

Les expériences se font de la façon suivante : le disque chargé est mis en mouvement à une vitesse déterminée, on attend la tranquillité du spot et l'on note sa position, le disque est alors arrêté et lancé en sens contraire à la même vitesse et l'on note la déviation 2δ du spot à partir de sa première position. Cette opération est répétée plusieurs fois pour s'assurer de la constance de 2δ; on vérifie en même temps que la vitesse N du disque reste constante (n° 21). Immédiatement après on mesure Δ, en plaçant le galvanomètre *shunté* sur le circuit de charge (n°s 19 et 33).

Pour ces expériences, comme pour les expériences 7° et 8° et comme pour les expériences quantitatives, l'annulation complète des effets secondaires est inutile, il suffit de rendre ces effets assez petits, pour que leur variation soit insensible pendant la durée d'une expérience, ce résultat est atteint en réglant une fois pour toutes les cadres Q.

Dans ces expériences :

La vitesse du disque a varié de 300 à 850 tours par minute; la déviation Δ pr[illegible]ite par le courant de charge dans le galvanomètre [illegible] au $\frac{1}{1500}$, de 40^{mm} à 260^{mm}

(ces déviations correspondent à des potentiels variant de 1000 à 7000 volts); la double déviation 2δ due au courant induit, de 10^{mm} à 63^{mm}.

Dans ces limites la proportionnalité a été vérifiée à *moins de* 5 pour 100. Toutes les observations ont été bonnes *sans aucune exception*. Ainsi, pour une valeur moyenne de 2δ de 60^{mm} les valeurs observées sont toujours comprises entre 57^{mm} et 63^{mm}. J'ai eu très souvent des séries de 10 ou 15 lectures consécutives, différant entre elles de moins de 1^{mm}.

Ces résultats, relativement bons, s'expliquent par la rapidité des opérations; en effet, une expérience complète (mesure de 2δ, Δ et N) dure en moyenne 30 secondes; pendant ce court intervalle de temps, les effets secondaires, d'ailleurs réduits autant que possible, ne peuvent guère varier. D'un autre côté les erreurs qui pourraient provenir du commutateur, de la position du disque, etc., n'interviennent pas, puisqu'il s'agit de vérifier seulement la proportionnalité des grandeurs mesurées.

Des expériences ont été faites en dehors des limites précédentes, mais la proportionnalité ne peut plus être constatée avec la même précision; en effet, à partir de 7000 volts efficaces (9800 volts maximum), l'effluve apparaît, et au delà de 850 tours par minute le disque commence déjà à vibrer transversalement.

35. Mesures quantitatives. — Les expériences précédentes montrent que le disque chargé produit un effet magnétique proportionnel à sa charge et à sa vitesse; il reste à vérifier, par des mesures quantitatives, que cet effet est de l'ordre de grandeur prévu par la théorie.

Nous avons vu que le calcul donne pour le courant induit dans les bobines B la valeur

$$I_{\text{eff.}} = \frac{MN}{R_g + R_b} u_{\text{eff.}}.$$

Si l'on remplace M, R_g et R_b par leurs valeurs il vient

$$I_{\text{eff.}} = 7{,}75 \times 10^{-6} N u_{\text{eff.}};$$

c'est la formule qu'il s'agit de vérifier; seulement, grâce aux expériences précédentes, il suffira de le faire pour un seul système de valeurs de N et de $u_{\text{eff.}}$ et ce sera celui donnant le plus de stabilité aux mesures.

Soient 2δ la double déviation produite dans le galvanomètre par $I_{\text{eff.}}$, Δ la déviation produite dans le galvanomètre shunté au $\frac{1}{1500}$ par $u_{\text{eff.}}$. La formule devient

$$2\delta = 0,0232\,N\Delta.$$

Les valeurs de N et de Δ donnant le plus de précision (tranquillité du spot) se trouvent aux environs de $N = 11,5$ et $\Delta = 210$ (correspondant à un potentiel d'environ 5500 volts); pour ces dernières valeurs la formule précédente donne

$$(2\delta)_{\text{calculé}} = 56^{\text{mm}}.$$

La mesure de 2δ (faite comme au n° 34) a donné les résultats suivants :

42, 43, 42, 44, 44, 41, 44,

soit une moyenne

$$(2\delta)_{\text{mesuré}} = 43^{\text{mm}}.$$

Ce résultat est de 25 pour 100 inférieur au résultat calculé, mais ce dernier doit être corrigé; nous n'avons pas tenu compte, en effet, de l'amortissement dû à la carcasse métallique soutenant les bobines. Cet amortissement nous est connu, il réduit le courant I dans le rapport de 65 à 45 (n°s 26 et 42); en tenant compte de cette réduction la valeur de $(2\delta)_{\text{calculé}}$ devient

$$(2\delta)_{\text{calculé}} = 39^{\text{mm}}.$$

La différence entre cette dernière valeur de 2δ et celle réellement observée est de l'ordre des erreurs qu'on peut commettre, soit dans le calcul, soit dans les mesures.

Dans ces premières expériences le rapport entre l'effet magnétique d'un courant de convection et celui d'un courant de conduction de même intensité est donc

$$\beta = \frac{43}{39} = 1,1.$$

36. *Emploi de circuits auxiliaires.* — Au lieu de calculer le résultat attendu, on peut le prévoir par l'expérience, en remplaçant le courant de convection par un courant de conduction équivalent. On élimine ainsi les erreurs de calcul et celles dues à l'amortissement, car celui-ci est le même, que le courant inducteur soit de conduction ou de convection.

Divisons la surface *utile* du disque en couronnes élémentaires; le courant de convection dû à chaque couronne est proportionnel à sa surface; si donc les couronnes ont des surfaces égales elles pourront être remplacées par une série de spires, parcourues toutes par un même courant.

La surface utile du disque est comprise entre deux circonférences de 30^{cm} et de 80^{cm} de diamètre. Ces circonférences furent tracées sur une planchette en bois et la couronne ainsi obtenue fut divisée en 17 autres couronnes de surfaces égales et, sur la circonférence moyenne de chaque couronne, fut fixée, à l'aide de pointes, une spire de fil de cuivre. Le même fil sert pour toutes les spires; lorsqu'une spire est enroulée on passe à la suivante suivant un rayon toujours le même. Une fois la dernière spire enroulée, le fil revient en arrière suivant le même rayon, pour éviter l'effet magnétique des parties transversales allant d'une spire à l'autre. J'appellerai A ce premier circuit auxiliaire.

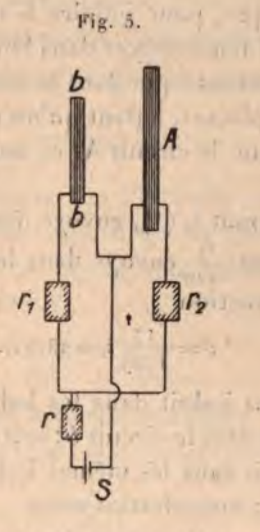
La planchette portant les spires est mise à la place du disque. Dans ces conditions, si l'on envoie dans les spires un courant alternatif, on obtiendra l'équivalent d'une nappe de courants de conduction de même distribution et située de la même façon, par rapport aux bobines B, que la nappe de convection provenant du disque en mouvement et chargée alternativement. On pourra donc comparer l'effet magnétique de ces deux nappes dont on peut mesurer, d'un autre côté, les intensités. Mais la comparaison directe de ces deux effets n'aurait été ni commode

ni précise, car à chaque mesure il aurait fallu démonter le disque pour le remplacer par la planchette soutenant les spires.

J'ai préféré comparer d'abord, et une fois pour toutes, la nappe de conduction A à un deuxième circuit auxiliaire invariablement fixé aux bobines B, ensuite ce dernier circuit au courant de convection. Le deuxième circuit auxiliaire est formé de 20 spires rectangulaires fixées sur l'un des cadres en bois soutenant les bobines B (*fig.* 1 et *fig.* 3, *bb*).

J'ai employé, pour comparer les deux circuits auxiliaires entre eux, une méthode de zéro.

Fig. 5.



Les deux circuits *bb* et A (*fig.* 5) après avoir été mis chacun en série avec des résistances r_1, r_2 assez grandes, pour que leur propre résistance fût négligeable, furent placés en dérivation sur le secteur S à 110 volts alternatifs. Les circuits étaient de plus protégés par une troisième résistance *r*.

Soient i_1 et i_2 les courants traversant les circuits *bb* et A; ces courants ont même phase et les connexions sont

faites de façon que les courants induits dans les bobines B soient opposés.

Le galvanomètre (shunté convenablement pour lui donner plus de stabilité) se trouvant sur le circuit des bobines B, on fait varier les résistances r_1 et r_2 de façon à annuler la déviation : à ce moment l'effet de chacun des deux circuits sur les bobines B est le même.

D'autre part, on a

$$r_1 i_1 = r_2 i_2;$$

j'ai trouvé $r_2 = 1290$, $r_1 = 1000$ à moins d'un ohm près, il en résulte

$$i_1 = 1,29\, i_2.$$

Cela veut dire que, pour induire le même courant dans les bobines B, il faut envoyer dans le circuit b un courant 1,29 fois plus intense que dans le circuit A; je me suis assuré qu'en déplaçant, autant qu'on peut se tromper sur sa position exacte, le circuit A, ce nombre 1,29 restait le même.

Ainsi, un courant i_1 (¹), envoyé dans le circuit b, équivaut à un courant $\frac{i_1}{1,29}$ envoyé dans le circuit A ou à un courant de convection

$$i' = \frac{17}{1,29} i_1 = 13,2\, i_1.$$

Soit I′ le courant induit dans les bobines B par le courant i_1 circulant dans le circuit b; soit comme d'habitude I le courant induit dans les mêmes bobines par le courant de convection i; nous devons avoir

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}'} = \frac{i}{i'}$$

et remplaçant i' par sa valeur donnée par la formule précédente, i par sa valeur (4) (n° 15), il vient

$$\mathrm{I} = \frac{\mathrm{N}}{3430} \frac{u}{i_1} \mathrm{I}'.$$

(¹) Pour ne pas alourdir les formules je supprimerai dans ce qui va suivre, la notation « eff » pour les grandeurs efficaces

Pour vérifier cette formule, j'ai pris d'abord, comme courant i_1, le courant produit par le secteur à 110 volts dans le circuit b, convenablement shunté; mais les courants u, i_1, I, I' n'ont ni la même phase ni une tension de même ordre; il en résulte dans leur mesure des erreurs dues au redressement incomplet. Les résultats réellement observés furent cette fois d'environ 20 pour 100 inférieurs aux résultats prévus d'après la formule précédente

$$\beta = 0,8.$$

37. *Expériences définitives.* — Pour éliminer autant que possible les erreurs dues au commutateur et pour diminuer le nombre des mesures, j'eus l'idée de prendre comme courant i_1, une partie $\frac{u}{p}$ du courant de charge u; la formule précédente se simplifie et devient

$$I = \frac{p}{3430} NI';$$

il suffit donc de mesurer I et I' à l'aide du même galvanomètre en remarquant que I' est en quadrature avec I.

On voit sur la figure 1 qu'en enlevant le cavalier reliant les godets 1-2, une partie

$$\frac{u}{p} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} u$$

du courant u traverse le circuit auxiliaire b.

J'ai pris $r_1 = 9600$ ohms et $r_2 = 400$ ohms, il en résulte

$$p = \frac{r_1 + r_2}{r_2} = 25;$$

la formule précédente devient

$$I = \frac{N}{137,2} I' \text{ (1)}. \quad (7)$$

(1) On peut se rendre facilement compte que l'introduction des résistances r_1 et r_2 ne modifie pas d'une façon sensible le courant de charge u. En effet, pour une différence de potentiel V appliquée aux bornes du condensateur de capacité C formé par le disque et ses armatures, le courant de charge est $u = C\omega V$, la chute *relative* de poten-

En appelant 2δ la double déviation due à I, et δ' la déviation due à I', la formule à vérifier devient

$$(8) \qquad 2\delta = \frac{N}{68,6}\delta'.$$

Les valeurs de δ' et de N ont été choisies parmi celles qui donnent le plus de précision aux mesures.

Voici la marche d'une expérience :

On règle le commutateur pour le courant I à l'aide du courant de même phase u, j'appellerai (1) la position de la plaque P du commutateur correspondant à ce réglage; cette plaque est ensuite placée dans une direction perpendiculaire à la précédente, ce sera la position (2). Dans cette position, le commutateur se trouve réglé pour le courant I' en quadrature avec I et u.

La plaque du commutateur se trouvant dans la position (2) et le galvanomètre sur le circuit induit (connexion de la *fig.* 1), on règle de façon approximative les cadres Q; le disque est alors mis en mouvement (pour le redresser), on enlève le cavalier 1-2 et l'on note la déviation δ' du spot; on replace et l'on enlève plusieurs fois le cavalier 1-2 en notant chaque fois δ'. On s'arrange (à l'aide d'un des cadres Q) de façon que le déplacement du spot soit à peu près symétrique par rapport au zéro. J'ai obtenu, de cette façon, pour δ' les valeurs suivantes :

258, 260, 259, 257, 262, 263,

avec une moyenne de

$$\delta' = 260^{mm}.$$

La mesure de δ' étant faite et la plaque P ramenée dans la position (1) on note la position du spot, on arrête le disque et on le lance à la même vitesse en sens contraire en notant le déplacement 2δ du spot.

---

tiel due à l'introduction d'une résistance r est $C\omega r$. Si l'on remplace les quantités qui figurent dans cette formule par leurs valeurs numériques, on trouve pour la chute de potentiel 6×10^{-5}, c'est aussi la diminution relative du courant; on voit qu'elle est insignifiante.

Cette opération, répétée plusieurs fois, a donné pour 2δ les valeurs suivantes :

$$44,\ 45,\ 45,\ 44,\ 46,\ 47,\ 47,$$

avec une moyenne de

$$2\delta = 45^{mm}.$$

La vitesse du disque était de $N = 11,5$.

Or, si dans la formule (8) on remplace δ' et N par leurs valeurs numériques, on obtient

$$2\delta = 43,7.$$

Le résultat observé est donc supérieur de 3 pour 100 environ au résultat prévu.

L'ensemble des opérations précédentes a été répété une vingtaine de fois avec des valeurs de N et δ identiques aux précédentes ou légèrement différentes. Le résultat observé s'est toujours maintenu supérieur au résultat prévu de 2 pour 100 à 4 pour 100. Il en résulte, pour le rapport entre ces deux résultats,

$$\beta = 1,03.$$

On voudra bien remarquer la simplicité de la formule (7); sa vérification, quoique constituant une mesure quantitative, n'exige aucune mesure absolue. L'expérience se réduit à un minimum d'opérations :

Mesure du nombre de tours N du disque;

Comparaison de deux courants I et I' à l'aide du même galvanomètre. La capacité et le potentiel de charge du disque, la résistance et la sensibilité du galvanomètre n'ont besoin d'être connus qu'à titre de renseignements.

L'emploi du courant de charge même, comme courant auxiliaire (courant témoin), rend sa mesure inutile.

L'établissement de la formule (7) n'exige aussi que la connaissance du rapport entre les deux résistances ayant servi à la comparaison des deux circuits auxiliaires, comparaison qui peut se faire avec la plus grande précision,

et du rapport p entre les résistances $r_1 + r_2$ et r_2. Toutes ces résistances étaient des boîtes Carpentier que je n'ai pas étalonnées, mais dont j'ai vérifié la justesse en les interchangeant, sans observer de différence dans les résultats.

38. *Causes d'erreur.* — Les *erreurs fortuites* sont celles provenant de l'instabilité du spot et de la variation de potentiel et de vitesse du disque pendant les mesures. Étant données la rapidité des opérations et les précautions prises, ces erreurs ne peuvent pas dépasser 4 pour 100 à 5 pour 100.

Les *erreurs systématiques* sont plus importantes et peuvent expliquer les différences observées entre les effets prévus et les effets réellement mesurés.

1° J'ai supposé la charge uniformément répandue suivant un rayon du disque; en réalité, la densité est plus grande vers les bords.

La densité de la charge n'est pas uniforme non plus, suivant une couronne élémentaire du disque, à cause du défaut de parallélisme entre le disque et ses armatures; mais, comme on le verra (n° 45), cette circonstance n'introduit pas d'erreur.

2° On voit, sur la figure 1, les précautions prises pour ne mesurer autant que possible que le courant chargeant le disque. Si, au lieu de mettre à la terre le point x, j'avais mis à la terre le point y, j'aurais mesuré, en plus du courant de charge du disque, le courant de perte de celui-ci, car il y a toujours une perte au bout d'un temps assez court, quelque bien qu'ait été isolé le disque.

Les points x et y, d'où part le courant pour aller au galvanomètre, sont placés très près de l'armature; s'ils avaient été situés plus loin, on aurait mesuré, en plus du courant de charge du disque, le courant de charge de la canalisation depuis y jusqu'au disque.

Ce dernier inconvénient n'a pas été complètement évité, on mesure en effet le courant de charge du conden-

sateur formé par l'armature A et par le fil et les balais amenant le courant au disque.

3° Le calcul suppose les courants sinusoïdaux, ce n'est qu'une approximation.

4° Mais la plus grande cause d'erreur est le commutateur; j'ai montré (n° 27) que le commutateur peut ne redresser qu'incomplètement les courants, à cause de sa dissymétrie, et qu'il redresse mieux les courants de haute tension.

Il y a intérêt à n'avoir à mesurer que des courants de même phase ayant une tension de même ordre. Il n'est pas possible de satisfaire à la première condition; j'ai tâché, dans les dernières expériences, de satisfaire à la seconde.

39. *Valeur de v.* — Le nombre v n'est pas intervenu jusqu'à présent; cela tient à ce que les deux courants à comparer, courant de convection et courant de conduction, ont été mesurés avec la même unité.

On peut, si l'on veut, exprimer les résultats obtenus en valeurs de v.

Soit i l'intensité (quantité d'électricité transportée dans l'unité de temps) commune des deux courants. L'effet magnétique du courant de conduction, effet prévu, sera, α étant une constante dépendant de la position des circuits,

$$\frac{\alpha i}{3 \times 10^{10}},$$

et l'effet magnétique du courant de convection, effet observé, sera

$$\frac{\alpha i}{v}.$$

Le rapport entre ces deux effets est

$$\beta = \frac{3 \times 10^{10}}{v}.$$

Or les trois séries d'expériences quantitatives ont donné, pour β, les valeurs

$$1,1, \quad 0,8, \quad 1,03;$$

il en résulte, pour la valeur de v relative aux courants de convection, les valeurs

$$2,7 \times 10^{10}, \quad 3,5 \times 10^{10}, \quad 2,9 \times 10^{10}.$$

Je n'ai pas de raisons suffisantes pour choisir entre ces trois chiffres ou même pour leur attribuer des poids différents. Je sais seulement que la dissymétrie du commutateur introduit des erreurs de signes contraires dans les deux derniers chiffres.

Mécanisme et réversibilité de l'expérience.

40. Il est utile d'examiner de plus près les phénomènes qui interviennent dans l'expérience. Le courant I traversant les bobines induites et le galvanomètre produit de la chaleur. D'où vient cette énergie? Est-elle de provenance électrique ou mécanique? Le disque éprouve-t-il quelque difficulté à tourner, ou bien est-ce le courant u qui charge plus difficilement le disque lorsque celui-ci est en mouvement? En d'autres mots, par quel mécanisme l'énergie est-elle transmise au système induit?

Soit d'abord C un circuit parcouru par le courant i, et soit φ le flux magnétique variable qui traverse une surface limitée au circuit. La variation du flux φ provoque, en faisant les conventions de signe habituelles, une force électromotrice

$$-\frac{d\varphi}{dt}$$

et la puissance *reçue* par le courant est

$$-\frac{d\varphi}{dt}\,i.$$

Lorsque φ et i sont alternatifs et de pulsation commune ω, la puissance moyenne *reçue* par le courant est

$$P = \omega\,\varphi_{\text{eff}}\,i_{\text{eff}}\sin\alpha,$$

α étant la différence de phase entre φ et i.

Si φ est en avance sur i (α positif) le courant reçoit de l'énergie ; il en fournit dans le cas contraire.

Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est de nature électrique.

Considérons maintenant le cas où le courant i est un courant de convection dû au déplacement, le long du contour C, d'un grand nombre de petits corps électrisés.

Quel sera, dans ces conditions, l'effet de la variation du flux ?

Peu de temps après la publication des premières expériences de Rowland, M. Lippmann démontra que si une masse électrique en mouvement provoque un champ magnétique, inversement la variation d'un champ magnétique doit nécessairement provoquer une force pondéromotrice sur un corps électrisé.

Dans le cas considéré, et par suite de la variation de φ, les petits corps électrisés seront donc soumis à des forces pondéromotrices, ils recevront ou fourniront un *travail mécanique*.

La valeur de la force pondéromotrice est telle que l'expression du travail mis en jeu dans l'unité de temps est, comme dans le cas précédent,

$$-\frac{d\varphi}{dt}\,i,$$

i étant cette fois-ci l'intensité du courant de convection.

Les deux effets, électrique dans le cas de la conduction, mécanique dans le cas de la convection, sont attribués à la même cause : on admet que la variation d'un flux magnétique produit un champ électrique. C'est ce champ qui constitue la force électromotrice dans les conducteurs ; c'est encore lui qui provoque une force pondéromotrice sur les corps électrisés.

Appliquons ces considérations à notre expérience et vérifions que l'énergie développée dans les bobines

induites et le galvanomètre est égale au travail mécanique fourni par le disque.

On peut dire que l'énergie est transmise du disque au courant induit par l'intermédiaire du flux Φ qui les traverse. Ce flux peut être décomposé en deux autres flux : le flux φ_i dû au courant de convection i et le flux φ_I dû au courant induit I.

La puissance électrique reçue par I, par l'intermédiaire du flux φ_i, est nulle, φ_I et I étant en phase ($\alpha = 0$). Il en est de même de la puissance mécanique fournie par le disque par l'intermédiaire de φ_i.

Ainsi le disque fournit la puissance par la composante φ_I, et les bobines la reçoivent par la composante φi.

Or (n° 16)

$$\varphi_i = Mi.$$

La puissance *reçue* par I (bobines B et galvanomètre) est donc

$$P = \omega M i I.$$

Calculons la puissance mécanique P′ fournie par le disque. Soit M′ le coefficient d'induction mutuelle entre les bobines B et une couronne élémentaire du disque donnant naissance au courant de convection élémentaire ε. Le flux dû à I, qui traverse cette couronne, est

$$\psi = M'I$$

et la puissance fournie par la même couronne est

$$\delta P' = \omega \psi \varepsilon.$$

La puissance fournie par le disque sera donc

$$P' = \omega \Sigma \psi \varepsilon = \omega I \Sigma M' \varepsilon.$$

Mais

$$\Sigma M' \varepsilon = \varphi_i = Mi;$$

il en résulte

$$P' = M \omega i I = P.$$

Si N est le nombre de tours, le couple qu'aura à vaincre

le disque est

$$\Omega = \frac{P}{2\pi N}.$$

Ce couple est-il le seul agissant sur le disque ?

Il serait le seul si le disque n'était pas parcouru par des courants de conduction dus au courant de charge, c'est-à-dire si le disque était chargé par une infinité de balais distribués sur toute sa surface. En réalité, ces balais se trouvent du côté du centre et le courant se distribue en éventail vers la périphérie. Nous avons ainsi l'équivalent de la roue de Barlow ; le courant de distribution est soumis à l'action du flux φ_1, avec lequel il se trouve en phase, et il est facile de voir que le couple qui en résulte tend à s'opposer au mouvement du disque. Si, au contraire, les balais étaient à la périphérie, le couple serait un couple moteur.

Calculons ces couples, ou plutôt les puissances correspondantes.

Lorsqu'un courant se déplace dans un champ magnétique, il reçoit ou fournit un travail mesuré par le produit de l'intensité du courant par le flux coupé.

Divisons la surface du disque en couronnes élémentaires, nous pouvons diviser le courant u en autant de parties, chaque partie servant à la charge d'une des couronnes élémentaires.

Considérons une de ces couronnes produisant un courant de convection ε. Le courant de charge de cette couronne est (n° 15)

$$\delta u = \frac{\omega}{N}\varepsilon.$$

Nous avons appelé ψ la partie du flux dû à I, qui traverse la couronne. Le flux coupé par δu dans l'unité de temps est $N\psi$, et la puissance reçue par δu est

$$\delta P_1 = N\psi\delta u = \omega\psi\varepsilon ;$$

la puissance reçue par u sera donc

$$P_1 = \omega\Sigma\psi\varepsilon = P.$$

Le disque est donc soumis au *double* du couple correspondant à la puissance électrique développée dans circuit induit. La moitié du couple total (c'est as curieux à constater) fournit de l'énergie au secteur courants alternatifs qui charge le disque.

Si les balais étaient à la périphérie, c'est au contraire le secteur qui fournirait de l'énergie, et le disque serait soumis à un couple moindre que celui correspondant à la puissance électrique développée dans le circuit induit. Le couple ne correspondrait à cette dernière puissance que pour une position intermédiaire des balais, ou dans le cas où le disque serait remplacé par un cylindre tournant autour de son axe.

41. *Réversibilité.* — Les couples que nous venons de calculer persistent, bien entendu, si, le disque étant au repos et chargé par un courant alternatif u, on envoie dans les bobines B un courant I de même phase que u. Si I était suffisamment intense, le disque se mettrait à tourner, et, comme les couples précédemment calculés sont indépendants de la vitesse, le disque tournerait de plus en plus vite, jusqu'à ce que les couples agissants soient égalés par les frottements.

L'expérience qui fait l'objet de ce travail est donc réversible, la réciproque démontrerait directement l'existence d'une force pondéromotrice appliquée au disque électrisé et provenant de la variation d'un flux magnétique. Seulement, comme nous l'avons vu, il faudrait pouvoir séparer l'action du couple Ω dû aux forces pondéromotrices dont on voudrait vérifier l'existence, de celle d'un couple égal à Ω, et dont l'existence est certaine. Il vaudrait donc mieux, pour ces expériences, remplacer le disque par un cylindre chargé traversé par un flux magnétique et pouvant tourner autour de son axe. Nous avons vu que dans ce cas le couple Ω subsiste seul.

Ces expériences ont été tentées sous une forme différente par M. Lodge, qui n'obtint qu'un résultat incertain,

et par M. Crémieu, qui obtint un résultat négatif. M. Crémieu a même cru pouvoir conclure à la non-existence du champ électrique provoqué par des variations magnétiques.

La difficulté de ces expériences vient de la petitesse des forces pondéromotrices qu'on peut réaliser. Nous pouvons facilement nous en rendre compte en calculant le couple mécanique maximum, appliqué au disque dans mes expériences.

Le courant maximum I obtenu donnait une déviation double de 60^{mm}, il était donc

$$I = 30 \times 0,25 \times 10^{-8} = 7,5 \times 10^{-8} \text{ ampères.}$$

La résistance du circuit induit était $R = 120$ ohms, la puissance développée est donc

$$P = RI^2 = 6,7 \times 10^{-13} \text{ watts} = 6,7 \times 10^{-6} \text{ ergs.}$$

La vitesse était d'environ 14 tours par seconde, le couple appliqué au disque est donc

$$\Omega = \frac{P}{2\pi N} = 7,6 \times 10^{-8} \text{ ergs.}$$

Pour avoir un couple de 1000 dynes-centimètres, soit environ 1 gramme-centimètre, il faudrait envoyer dans les bobines B un courant

$$1000 \frac{I}{\Omega},$$

soit environ 1000 *ampères*. Ce qui est impossible. Mais ce courant pourrait être notablement réduit en introduisant du fer.

Perturbations apportées dans l'expérience par la présence des masses métalliques.

42. Qu'arrivera-t-il si l'on approche du disque ou des bobines induites, des masses conductrices, une lame de cuivre parallèle au disque, par exemple?

Le flux magnétique variable qui traverse les bobines

induites traverse également les masses conductrices, y provoque des courants de Foucault qui auront pour effet final d'amoindrir plus ou moins le courant mesuré I.

L'expérience confirme ces prévisions; il suffit, en effet, d'approcher de l'appareil une lame métallique pour voir les déviations diminuer dans de fortes proportions.

Examinons d'abord l'effet produit par une bobine S, analogue aux bobines B, de même axe que ces dernières et formée d'une ou de plusieurs spires. Nous supposerons la bobine S fermée en court-circuit.

Soient :

R' la résistance de la bobine S;

L' le coefficient de self-induction;

M' le coefficient d'induction de S par rapport au disque (coefficient analogue à M, n° 18);

M_1 le coefficient d'induction mutuelle entre B et S;

i' le courant parcourant la bobine S.

Rappelons que $i = i_0 \sin \omega t$ est le courant de convection; R la résistance du circuit induit comprenant les bobines B et le galvanomètre, L le coefficient de self-induction de ce circuit.

Cherchons, dans ces conditions, le courant I induit dans les bobines B.

Nous avons, pour la bobine S, la relation

$$L' \frac{di'}{dt} + M' \frac{di}{dt} + M_1 \frac{dI}{dt} + R' i' = 0$$

et, pour les bobines B,

$$M \frac{di}{dt} + M_1 \frac{di'}{dt} + RI = 0.$$

Le circuit des bobines B satisfaisant à la condition de résonance, la self-induction n'intervient pas.

En régime permanent, i, i', I sont sinusoïdaux, en tenant compte de la relation

$$i = -\frac{1}{\omega^2} \frac{d^2 i}{dt^2},$$

l'élimination de i' entre les deux équations précédentes donne

$$(9)\qquad \left(M_1^2 + \frac{RR'}{\omega^2}\right)\frac{dI}{dt} - RL'I = MR'i + (ML' - M_1M')\frac{di}{dt}.$$

Dans le cas où la bobine S contient le même nombre de spires que les bobines B et assez voisines de celles-ci pour qu'on puisse avoir sensiblement

$$M = M', \qquad M_1 = L' = L,$$

l'équation (9) devient

$$\left(L^2 + \frac{RR'}{\omega^2}\right)\frac{dI}{dt} - RLI = MR'i_0 \sin\omega t,$$

qui, intégrée, donne

$$I = \frac{MR'i_0}{\sqrt{R^2L^2 + \left(L^2 + \frac{RR'}{\omega^2}\right)^2\omega^2}}$$

avec

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{L^2\omega^2 + RR'}{RL\omega}.$$

Dans le cas où S n'existe pas ou que son circuit est ouvert ($R' = \infty$), on a

$$I_0 = \frac{M\omega i_0}{R}\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right).$$

Le rapport entre les valeurs efficaces de I_0 et de I est, en posant $R' = \gamma R$,

$$\alpha = \frac{1}{\gamma}\sqrt{\frac{\omega^2L^2}{R^2} + \left(\frac{L^2\omega^2}{R^2} + \gamma\right)^2}.$$

Ce rapport est toujours plus grand que l'unité, l'introduction de la bobine S a donc pour résultat de rendre le courant I, α fois plus petit et de le retarder de $\varphi - \frac{\pi}{2}$.

Nous dirons que la bobine S forme *amortisseur* ou *écran,* elle amortit les variations du flux traversant B et l'amortissement sera d'autant plus fort que γ sera plus petit et la pulsation ω plus grande.

Remplaçant dans la formule qui donne α les diverses grandeurs par leurs valeurs numériques

$$\omega = 260, \qquad R = 120, \qquad L = 3,$$

il vient

$$\alpha = \frac{1}{\gamma}\sqrt{42 + (42 + \gamma)^2}.$$

Il est facile de voir que l'effet de la bobine S est indépendant du nombre de spires, pourvu que leur section *totale* reste la même, γ peut donc être considéré comme l'inverse du rapport entre cette section et celle d'une *seule* bobine B (pour tenir compte de la résistance du galvanomètre). Si la bobine S est formée d'un autre métal que B, il faut, en outre, tenir compte du rapport des conductibilités.

Le nombre de spires contenues dans une bobine B est de 800, si 2 seulement de ces spires sont en court-circuit, $\gamma = 400$ et il en résulte $\alpha = 1,1$; c'est-à-dire que le courant I diminue de 10 pour 100 environ.

Cet effet rend compte de la différence observée (n° 26 et n° 35) entre le courant I calculé et le même courant mesuré. En effet, les bobines B sont enroulées sur des carcasses de fer qui forment amortisseur. La section des deux carcasses est de 100^{mm^2}, équivalente à une section de cuivre de 10^{mm^2} environ, ou encore à 9 spires en court-circuit, ce qui donne

$$\gamma = \frac{800}{9} = 88,$$

$$\alpha = 1,5 \text{ environ.}$$

Le courant induit I diminue donc, par la présence de ces carcasses en fer, d'environ 33 pour 100. L'effet produit est donc, au point de vue de l'intensité, équivalent à celui d'une augmentation de la résistance du circuit induit; cette résistance se trouve multipliée par 1,5.

On peut s'étonner de voir que la mise en court-circuit de 2 spires sur 1600 suffit pour réduire le courant I de

10 pour 100; cela tient à l'accord du circuit induit à la fréquence du courant de charge.

S'il n'y avait pas d'accord, on aurait simplement

$$\alpha = \frac{1}{\gamma}.$$

Une expérience a été faite en mettant une des bobines B en court-circuit et en quadruplant presque la capacité du condensateur C pour maintenir l'accord. Les déviations observées tombèrent de 60^{mm} à 4^{mm} ou 5^{mm}, en même temps la phase du courant retarda d'environ $20°$.

43. *Emploi de disques métalliques.* — Comme on le verra dans le Chapitre suivant, j'ai employé, pour étudier la question de l'entraînement de la charge, des disques tournants en aluminium. Dans une première partie de l'expérience, la surface du disque était d'abord entièrement couverte de papier isolant, par-dessus lequel se trouvaient collés des secteurs en papier d'étain; ce sont ces secteurs qui recevaient la charge destinée à produire le courant de convection. Dans ces conditions, la charge était complètement entraînée, comme dans le cas du disque d'ébonite et le courant de convection était le même, seulement, le *disque formant amortisseur,* le courant I mesuré se trouva considérablement réduit. Dans les mêmes conditions de charge et de vitesse, ce courant était réduit, avec un disque d'aluminium de $1^{mm},2$ d'épaisseur, à la moitié et avec un disque de 4^{mm} au quart de la valeur qu'il avait avec un disque en ébonite.

On peut vérifier que cette diminution du courant induit est d'accord avec celle que prévoit la théorie. Il est facile de se rendre compte que l'effet du disque est équivalent à celui d'une seule spire convenablement placée. L'équation (9) pourra donc servir, seulement les coefficients M', L', M_1, R' ne seront plus des données, il faudra les calculer. Le calcul exact de ces coefficients n'est pas abordable, il dépend de la distribution du courant à l'inté-

rieur du disque, qui est inconnue. Si l'on admet, et ce sera une approximation assez grossière, que cette distribution est la même que celle du courant de convection à la surface du disque (densité de courant proportionnelle au rayon), le calcul devient possible. Dans ce cas,

$$M = M_1, \qquad L' = M'$$

et l'équation (9) devient

$$\left(M^2 + \frac{RR'}{\omega^2}\right)\frac{dI}{dt} - RL'I = MR'i$$

qui, intégrée, donne

$$I = \frac{MR'}{\sqrt{R^2L'^2 + \left(M^2 + \frac{RR'}{\omega^2}\right)^2\omega^2}}\, i_0 \sin(\omega t - \varphi);$$

le rapport entre cette intensité et celle correspondant au disque isolant ($R' = \infty$) est

$$\alpha = \sqrt{\frac{L'^2\omega^2}{R'^2} + \left(\frac{M^2\omega^2}{RR'} + 1\right)^2}.$$

Quant aux coefficients L' et R' il n'est pas difficile de voir que, dans l'hypothèse où nous nous sommes placés, on peut les obtenir en égalant, pour trouver L', l'énergie électromagnétique du disque à celle de la spire et, pour trouver R', l'énergie dépensée en effet Joule dans le disque à celle dépensée dans la spire. On obtient ainsi

$$L' = \frac{4\pi^2}{S^2}\int\int \nu ll'\, dl\, dl',$$

ν étant le coefficient d'induction mutuelle entre deux couronnes élémentaires du disque de rayons l et l' et de largeurs dl et dl', S la surface du disque.

On a, de même,

$$R' = \frac{8\pi^3}{eS^2}\rho\int l^3\, dl,$$

ρ étant la résistivité du métal du disque, e son épaisseur. Les intégrales sont étendues à toute la partie utile du

disque. Si ρ est exprimé en michroms-cm, e en millimètres, on a

$$R' = 84 \times 10^{-6} \frac{\rho}{e} \text{ ohms.}$$

En divisant le disque en 8 couronnes élémentaires, j'ai obtenu pour L' la valeur

$$L' = 680 \times 10^{-9} \text{ henry.}$$

Substituant ces valeurs dans l'expression de α et remplaçant R par sa valeur (120 ohms), multipliée par 1,5 pour tenir compte de l'amortissement déjà produit par la carcasse métallique soutenant les bobines B [1], il vient

$$\alpha = \frac{e}{\rho}\sqrt{4,4 + \left(2,64 + \frac{\rho}{e}\right)}.$$

En prenant comme résistivité de l'aluminium $\rho = 3$, on obtient

Pour le disque d'aluminium de	$1^{mm},2$....	$\alpha_1 = 2,2$
» »	4^{mm}......	$\alpha_2 = 4,7$

Or les déviations réellement observées (n° 44), rapportées toutes à 1000 tours par minute et au même courant de charge, ont été

	mm
Disque d'ébonite................	68
» d'aluminium de $1^{mm},2$....	36
» » 4^{mm}......	16

Il en résulte

$$\alpha_1 = 1,9, \qquad \alpha_2 = 4,25.$$

Étant données les approximations faites, cette coïncidence est des plus satisfaisantes.

Le courant de convection s'est comporté, dans ces expériences aussi, comme un courant de conduction équivalent.

---

[1] Cela n'est pas très correct; mais, si l'on voulait tenir compte simultanément de l'amortissement du disque et de la car casse, les calculs deviendraient inextricables.

L'effet amortisseur d'une lame métallique n'est pas particulier à mes expériences, il doit se produire aussi dans toutes les expériences, telles celles de MM. Crémieu et Pender, où l'on utilise les effets d'induction des courants de convection interrompus. Cela ne paraît pas évident *a priori*, MM. Crémieu et Pender ne s'en sont même pas aperçus; en effet, le principe de ces expériences est le suivant : supprimer brusquement un courant de convection et mesurer la quantité d'électricité induite dans un circuit voisin B; et l'on sait que cette quantité est indépendante de la présence d'autres circuits voisins. Si donc on se contentait de mesurer la quantité induite par une *seule* interruption du courant de convection, la présence d'une lame métallique serait sans influence.

Mais ce n'est pas ainsi qu'opérait M. Pender; pour augmenter l'effet observé, il interrompait plusieurs fois par seconde le courant inducteur et envoyait la quantité induite à chaque interruption à travers un galvanomètre; il avait de cette façon une déviation permanente de celui-ci. *Le nombre des interruptions était réglé de façon que la déviation fût maximum*. Or, si la quantité d'électricité induite par une interruption est indépendante de la présence des lames métalliques, le *temps* qu'elle met à s'écouler augmente avec l'épaisseur et la conductibilité de ces lames; il en résulte que si l'on garde le même nombre d'interruptions par seconde le courant induit dans le circuit B sera moindre lorsqu'on en approche une lame conductrice, car la quantité correspondant à chaque interruption n'a plus le temps de s'écouler.

Dans une série d'expériences faites par MM. Crémieu et Pender avec le dispositif de ce dernier [1], la bobine induite fut complètement enfermée dans une boîte en laiton de 2^{mm} d'épaisseur, mais les déviations observées restèrent les mêmes aux erreurs d'expérience près; il faut

---

[1] *Journal de Physique*, septembre 1903.

croire que celles-ci étaient assez grandes pour cacher la diminution de l'effet, sans cela ces expériences seraient en contradiction avec la théorie.

Sur l'entraînement de la charge par les conducteurs en mouvement.

44. L'expérience montre qu'une sphère électrisée en mouvement entraîne sa charge avec elle; on constate, en effet, que cette charge reste la même avant et après le déplacement; il en est de même d'une série de sphères électrisées distribuées sur une circonférence tournant autour de son axe ou encore d'un disque isolant portant des secteurs métalliques électrisés aussi rapprochés qu'on voudra, mais isolés les uns des autres. Nous sommes autorisés à dire, dans tous ces cas, que la charge se déplace avec la vitesse de son support matériel.

Considérons maintenant le cas d'un disque métallique électrisé tournant autour de son axe. La charge est-elle encore entraînée? Remarquons que, si nous nous en tenons à la définition électrostatique de la charge, la question n'a plus le sens précis qu'elle avait dans les cas précédents, la réponse affirmative ou négative n'entraîne aucune conséquence électrostatique mesurable.

La question semble, au contraire, pouvoir être résolue si l'on définit la charge en mouvement par son effet magnétique; il suffira de mesurer cet effet ou plutôt de le comparer à celui produit par la même charge lorsque nous sommes sûrs de son entraînement.

Mais un écueil se présente si l'on veut utiliser les effets d'induction; les disques métalliques qu'on emploiera formeront amortisseurs ou écrans électromagnétiques, les déviations seront réduites de ce fait et l'on sera exposé à attribuer cette réduction au glissement de la charge à la surface du disque. Pour éviter cette confusion entre les deux effets, glissement de la charge, amortissement élec-

tromagnétique, je me suis arrangé de façon que ce dernier effet soit le même :

1° Dans le cas où la charge est libre de glisser;

2° Dans le cas où l'entraînement de la charge est assuré.

Une première expérience est faite avec un disque métallique nu sur lequel la charge pourrait librement glisser; une deuxième avec le même disque couvert d'abord de papier isolant sur lequel sont collés des secteurs en papier d'étain, entraînant complètement la charge.

Lorsque l'épaisseur du métal est faible, l'amortissement électromagnétique est négligeable, c'est le cas du papier d'étain de $\frac{1}{40}$ de millimètre d'épaisseur.

Voici un Tableau des expériences faites et des résultats obtenus :

I.

a. Disque d'ébonite couvert de secteurs en papier d'étain isolés les uns des autres et mis en communication avec la source d'électricité par l'intermédiaire de très grandes résistances liquides (n° 22).

b. Même dispositif, les résistances liquides étant supprimées.

c. Même disque, couvert de papier d'étain continu de $\frac{1}{40}$ de millimètre d'épaisseur.

La charge et la vitesse du disque étant les mêmes dans ces trois séries d'expériences, les déviations ont varié dans chacune d'elles de 55^{mm} à 60^{mm}.

La vitesse du disque était de 850 tours par minute.

II.

d. Disque d'aluminium de $1^{mm},2$ d'épaisseur.

e. Même disque, couvert d'abord de papier isolant pardessus lequel ont été collés des secteurs en papier d'étain, assurant l'entraînement complet de la charge.

La charge et la vitesse du disque étant les mêmes, les

déviations ont varié dans chacune de ces deux séries entre 29^{mm} et 32^{mm}.

La vitesse du disque était de 850 tours par minute.

III.

f. Disque d'aluminium de 4^{mm} d'épaisseur.
g. Même disque couvert comme en *e*.

Les autres conditions étant identiques, les déviations ont varié dans chacune de ces deux séries d'expériences entre 21^{mm} et 24^{mm}.

La vitesse du disque était de 1400 tours.

Dans chacune de ces trois catégories d'expériences la charge du disque était la même, elle a légèrement varié d'une catégorie à l'autre.

Dans les séries *a*, *d*, *f*, nous sommes sûrs de l'entraînement de la charge, car celle-ci est portée par des secteurs isolés les uns des autres; dans les autres séries, elle pourrait, au contraire, glisser à la surface du disque; or, comme on le voit, *les choses se passent comme si la charge était complètement entraînée dans tous les cas*. Les différences qu'on observe, d'une catégorie à l'autre, sont dues à l'effet amortisseur des disques employés.

Ces expériences attirent nécessairement l'attention sur la nature intime de la charge.

Lorsqu'on a constaté que le disque continu et le disque à secteurs donnent naissance au même champ magnétique, on ne saurait se contenter de conclure :

L'électricité paraît être fixée à la matière;

Ou bien :

Le disque métallique entraîne complètement sa charge.

On est porté à examiner les choses de plus près.

Nous avons vu que le disque tournant est soumis à des forces pondéromotrices provenant de la variation du flux

magnétique traversant le disque; ces forces sont-elles appliquées à l'électricité ou à la matière?

Cela peut être indifférent dans le cas du disque à secteurs, mais, dans le cas du disque métallique nu, si les forces étaient appliquées à la charge, celle-ci glisserait plus ou moins à la surface du disque, et alors comment se fait-il que le champ magnétique produit reste le même?

D'un autre côté, si l'on attribue une existence réelle à l'électricité, il paraît difficile d'admettre que les forces soient appliquées, non pas à la charge, mais à la matière du disque.

Essayons d'expliquer les résultats obtenus en adoptant soit les idées de Hertz, soit celles de Lorenz.

Si l'on s'en tient aux équations de Hertz relatives à l'électrodynamique des corps en mouvement, les résultats obtenus sont conformes à ces équations, car, dans l'expression du courant total de Hertz, figure, non pas la vitesse de l'électricité, mais celle de la matière électrisée et, dans ces conditions, que le disque soit ou non divisé en secteurs, l'effet magnétique produit devra être le même.

Seulement il est à remarquer que, malgré la définition mathématique de la charge, par la formule de Poisson, qu'on trouve dans ses Mémoires, Hertz n'exclut pas pour cela l'existence physique de l'électricité; voici en effet ce qu'on trouve dans son Mémoire relatif à l'électrodynamique des corps en mouvement :

« Dans le cas général où une couche de magnétisme vrai ou d'électricité vraie est répandue sur la surface de glissement, la connaissance de la densité superficielle ne suffit plus pour permettre d'intégrer les équations; il faudrait savoir *dans quelle mesure l'électricité ou le magnétisme participent au mouvement des corps mobiles*. Les expériences de Rowland sur le mouvement d'un disque électrisé nous donnent bien quelques indications, mais elles sont insuffisantes pour résoudre le problème général. »

Il en résulte que la théorie de Hertz est impuissante à prévoir ce qui arrivera dans le cas du disque métallique continu.

Au contraire, les résultats obtenus s'expliquent très bien si l'on adopte les idées de M. Lorenz.

Cette fois la charge, de nature corpusculaire, a une existence réelle, la force électrique d'origine électrostatique ou électromagnétique lui est appliquée; son déplacement à travers la matière, sous l'action de cette force et de frottements proportionnels à la vitesse, constitue le courant de conduction.

Dans le cas qui nous occupe, la charge électrostatique superficielle du disque prend part, avec les charges égales et de signes contraires contenues à l'intérieur, à la production du courant.

La charge électrostatique doit donc glisser. Comment, s'il en est ainsi, l'effet observé peut-il rester le même que dans le cas où le disque est muni de secteurs?

On peut d'abord dire que M. Lorenz suppose que la charge électrostatique dont on peut charger un conducteur est extrêmement petite par rapport à celle contenue normalement à l'intérieur du conducteur.

Cette circonstance suffit pour répondre à la question.

En effet, le courant induit dans le disque est du même ordre de grandeur que le courant de convection; or celui-ci est produit par le déplacement de la charge électrostatique, tandis que le premier est produit par le déplacement, par rapport à la matière, de la charge contenue à l'intérieur du disque à laquelle vient s'ajouter la charge électrostatique; il en résulte que ce dernier déplacement, glissement de la charge, est extrêmement petit par rapport au premier, rotation du disque, et que, par conséquent, son effet sera inappréciable.

Mais il est inutile de faire une hypothèse sur la valeur de la charge électrostatique que peut prendre un conducteur si l'on admet, avec M. Lorenz, que le nombre total

d'ions contenus dans un conducteur reste constant, c'est-à-dire qu'en le chargeant, positivement par exemple, on lui fournit un nombre d'ions positifs égal au nombre d'ions négatifs qu'on lui enlève.

Considérons le disque métallique nu réduit, pour simplifier, à une seule couronne élémentaire. Soient $+q$ et $-q$ les charges normalement contenues à l'intérieur du disque. Lorsque, à un moment donné, le disque porte une charge électrostatique Q, les charges se neutralisant à l'intérieur du disque sont

$$+\left(q-\frac{Q}{2}\right) \quad \text{et} \quad -\left(q-\frac{Q}{2}\right).$$

Toutes ces charges sont entraînées avec la vitesse N du disque et glissent en même temps relativement à celui-ci, grâce à la force électromotrice, avec une même vitesse N′, les positives dans un sens, les négatives dans l'autre. Leur déplacement absolu produit le courant total qui peut être décomposé en deux autres courants :

1° Le courant de convection dû aux charges, si elles étaient complètement entraînées par le disque ; ce courant est

$$i = QN,$$

car les charges intérieures produisent des courants qui se neutralisent.

2° Le courant de conduction dû au déplacement des charges par rapport au disque, sous l'action de la force électromotrice ; ce courant, qui obéit à la loi d'Ohm, est

$$i' = N'Q + N'\left(q-\frac{Q}{2}\right) + N'\left(q-\frac{Q}{2}\right) = 2N'q.$$

Pour avoir le courant I induit dans les bobines B, nous pourrons donc appliquer les équations

$$L\left(\frac{di}{dt}+\frac{di'}{dt}\right)+M\frac{dI}{dt}+R'i'=0,$$

$$M\left(\frac{di}{dt}+\frac{di'}{dt}\right)+RI=0,$$

L étant le coefficient de self-induction du disque réduit à une seule couronne élémentaire, R′ sa résistance, M le coefficient d'induction mutuelle entre le disque et les bobines induites B, R la résistance de celles-ci. Remarquons que, dans ces équations, R′ *est constant,* grâce précisément à la constance supposée du nombre d'ions contenus dans le disque, qu'il soit ou non chargé ([1]).

Si maintenant nous supposons le disque muni de secteurs, nous aurons le même courant i et les mêmes équations pour déterminer I; ce courant sera donc le même, qu'il y ait ou non des secteurs.

Les équations précédentes donnent aussi i', c'est-à-dire le produit $N'q$, mais nous ne pouvons pas savoir si N′, glissement de la charge à la surface du disque, est grand ou petit; il en est de même de la quantité q, car les effets qu'on peut observer ne dépendent que du produit $N'q$.

Rôle des armatures.

45. Dans toutes mes expériences le disque tourne entre deux armatures qui portent une charge égale et de signe contraire à celle du disque, et l'on s'est demandé si cette charge ne tournerait elle aussi, détruisant de cette façon l'effet magnétique produit par la charge du disque. Les valeurs trouvées pour v prouveraient qu'il n'en est pas ainsi; d'ailleurs, j'ai employé tantôt des armatures continues en papier d'étain, tantôt des armatures à secteurs, sans observer aucune différence, il y en aurait une si les armatures avaient une épaisseur notable, car alors elles formeraient amortisseur électromagnétique.

Que l'on adopte les idées de Hertz ou celles de

([1]) Dans la théorie de Lorenz, la résistivité est fonction du nombre d'ions contenus dans l'unité de volume et d'un coefficient analogue au coefficient de frottement.

M. Lorenz, on arrive aux conclusions suivantes qui expliquent les résultats obtenus par l'expérience :

1° Le conducteur A (*fig.* 6) portant une charge Q se déplace parallèlement à une lame métallique B, mise à la terre et de dimensions limitées mais grandes relativement à celles de A.

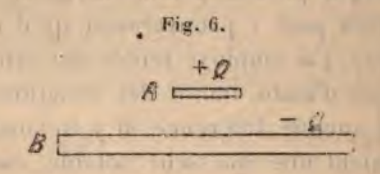
La charge Q produit un courant de convection; en même temps, par suite des différences de potentiel qui se produisent dans la lame B par le déplacement de Q, il naît dans cette lame des courants de conduction.

L'intensité de ces courants en chaque point est proportionnelle à la densité de l'électricité induite et de la vitesse du conducteur A. Les lignes de force aboutissant sur la plaque B ne sont plus normales, elles s'inclinent dans le sens du mouvement de A.

En somme les choses se passent, en partie du moins, comme si la charge induite — Q se déplaçait à travers la lame B, et l'on se figure volontiers la charge Q traînant à sa suite, par l'intermédiaire des lignes de forces, la charge induite — Q.

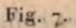
Cette image n'est nullement justifiée; en réalité la lame B est parcourue, *dans toute son épaisseur,* par des courants de conduction obéissant à la loi d'Ohm. Ces courants, ouverts en tant que courants de conduction, se

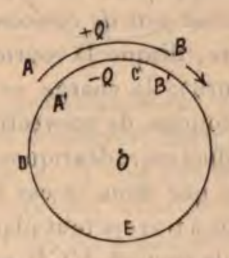
Fig. 6.



ferment en partie par des courants de déplacement et en partie par le courant de convection dû au déplacement de Q. Une aiguille aimantée placée entre A et B subirait l'effet des deux courants, conduction et convection; ces deux effets s'ajoutent.

2° Le conducteur A (même figure) est fixe, la lame B se déplace dans son propre plan. Dans ce cas nous avons un courant de convection dû au déplacement de la charge superficielle induite — Q, et un courant de conduction à l'intérieur de la lame B, identique à celui qui prenait naissance dans le cas précédent. Ces deux courants se ferment l'un par l'autre et à une distance grande, par rapport à l'épaisseur de la lame B; le champ magnétique est nul.


Fig. 7.



3° Disque métallique D figuré par une circonférence (*fig.* 7), secteur AB tournant autour du centre O du disque.

Le secteur AB porte une charge + Q, le disque D est mis à la terre et porte une charge induite — Q.

Comme dans le cas 1°, le secteur AB produit un courant de convection; il se produit en même temps des courants de conduction intéressant toute la masse du disque D, mais ces courants n'ont pas tous la direction A′CB′, mais aussi la direction A′EB′.

Considérons deux points A′, B′ du disque; lorsque le secteur AB se déplace, une différence de potentiel et, par conséquent, des courants de conduction prennent naissance entre ces deux points, leur distribution étant régie par la loi d'Ohm.

En particulier, si le secteur AB est très voisin du disque, il ne se produira de différence de potentiel qu'entre des

points tels que A′, B′, voisins des bords du secteur et, si la surface de celui-ci est le $\frac{1}{n}$ de celle du disque, le courant A′CB′ sera le $\frac{n-1}{n}$ du courant total et le courant A′EB′ le $\frac{1}{n}$.

Lorsque les points A et B se touchent, c'est-à-dire lorsque le secteur devient un cercle, $n=1$, le courant A′CB′ est *nul*. C'est le cas du disque tournant entre deux armatures métalliques continues; *la charge induite sur celles-ci ne produit pas de courant.*

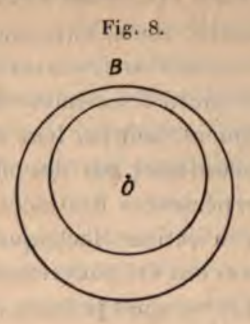
4° Secteur AB fixe, disque D tournant à N tours par seconde (même figure); la charge $-$Q, induite sur le disque, produit un courant de convection se fermant par des courants de conduction, identiques à ceux du cas précédent. Remarquons que dans ce cas l'intensité du courant *total* est la même à travers tout plan passant par l'axe du disque; en effet, la portion A′CB′ est parcourue par le courant de convection nQN et par le courant de conduction $-(n-1)$QN, c'est-à-dire par le courant total QN; QN est aussi le courant de conduction qui règne dans la partie A′EB′. Les choses se passent donc *comme si la charge* Q *était uniformément répartie sur toute la surface du disque.*

5° Ce qui précède va nous permettre d'examiner ce qui se passe lorsque le disque tourne entre des armatures qui ne lui sont pas parallèles (*fig.* 8) : c'est, plus ou moins, le cas de toutes les expériences de convection et en particulier des miennes. Mes armatures sont, en effet, formées de deux lames de verre à vitres qui ne sont pas planes et dont il est difficile d'assurer le parallélisme parfait au disque.

Soit Q la charge du disque; lorsque celui-ci est parallèle aux armatures, le courant de convection est QN, et aucun courant de conduction ne prend naissance; si au

contraire la charge Q n'est plus uniformément répartie, le courant de convection, proportionnel à la densité

Fig. 8.



superficielle, sera plus intense aux endroits, tels que B, plus rapprochés des armatures. Mais, grâce à la remarque précédente, il est facile de voir que les courants de conduction qui se produisent dans le disque ramènent le courant total traversant un plan quelconque, passant par l'axe du disque, à la valeur constante QN. (J'entends par courant total la quantité qui traverse, par unité de temps, tant par convection que par conduction, un plan passant par l'axe du disque.)

Ainsi, l'effet observé est le même que le disque soit ou non parallèle aux armatures (bien entendu pour le même courant de charge du disque). J'ai pu vérifier facilement par l'expérience cette conséquence.

Le seul inconvénient de l'obliquité du disque, c'est l'obligation où l'on se trouve de diminuer le potentiel de charge.

Influence des diélectriques.

46. Les diélectriques introduits dans un champ électrique se polarisent et leur surface se couvre d'électricité *libre;* quelquefois cette surface se couvre aussi d'électricité *vraie;* enfin, on attribue certains phénomènes à une

sorte de pénétration de la charge à l'intérieur des diélectriques. Ces charges d'électricité *libre* ou *vraie* distribuées à la surface ou à l'intérieur des diélectriques ont pour effet de changer, dans une certaine mesure, la charge sur les conducteurs environnants ; en outre, si l'on déplace les diélectriques, les mêmes charges produiront soit par leur mouvement, soit par leur variation, des courants pouvant se manifester par des effets magnétiques.

Dans quelques expériences destinées à mesurer l'effet magnétique de la convection électrique, le disque tournant ou ses armatures ont été couverts de couches diélectriques ; suivant les remarques précédentes, le rôle de ces couches est double :

1° Modification de la charge portée par les conducteurs en mouvement ;

2° Production d'effets magnétiques provenant de leur propre mouvement.

J'examinerai d'abord rapidement quelles sont les propriétés des diélectriques ; je montrerai ensuite, en tenant compte de ces propriétés, quelles peuvent être les modifications introduites par les diélectriques dans les expériences de convection. Enfin, j'exposerai les expériences faites à ce sujet et les résultats obtenus.

47. *Polarisation.* — Soient (*fig.* 9) A et B les armatures d'un condensateur soumis à une différence de potentiel V, L une lame diélectrique de pouvoir inducteur K, introduite entre les deux armatures. Dans ce qui va suivre, je supposerai les armatures et les lames diélectriques pourvues d'anneaux de garde, de façon à pouvoir considérer le champ électrique comme uniforme dans un plan parallèle aux armatures.

L'introduction du diélectrique a pour effet d'augmenter la capacité du condensateur, c'est-à-dire la charge des armatures, pour une même différence de potentiel ; on admet que le diélectrique se *polarise*, ses faces A′ et B′

se couvrent de couches d'électricité libre. Ces couches ont pour effet de diminuer le champ à l'intérieur du diélectrique et de l'augmenter à l'extérieur; on explique ainsi l'augmentation de capacité du condensateur.

48. *Pénétration de la charge.* — On sait que la charge d'un condensateur à lame diélectrique solide augmente avec la durée de communication à la source d'électricité, dans un rapport qui peut aller quelquefois de 1 à 5 (Gaugain).

On sait de même que l'on peut tirer plusieurs étincelles successives de moins en moins fortes, d'une bouteille de Leyde qui a été maintenue en charge pendant quelque temps.

On attribue quelquefois ces phénomènes à une pénétration de la charge dans le diélectrique; on admet que la charge, quittant en tout ou en partie l'armature du condensateur, est absorbée par le diélectrique et forme, au voisinage de l'armature, des couches électriques plus ou moins profondes. Ces couches mettraient quelque temps à se former au moment de la charge et à disparaître au moment de la décharge. On aurait ainsi l'explication des charges résiduelles et de l'augmentation de la charge avec la durée de l'électrisation. Cette explication, qui est loin d'être satisfaisante, même au premier abord, semble corroborée par le fait suivant. Soient A et B les armatures d'un condensateur à diélectrique solide : mettons A en communication avec une source d'électricité positive de potentiel élevé, B en communication avec le sol; si, au bout de quelque temps, on coupe la communication avec la source et que l'on enlève l'armature A, on constate qu'elle ne porte aucune charge; la charge quitte donc l'armature, mais elle ne pénètre pas à l'*intérieur* du diélectrique; elle se distribue à sa *surface* comme si cette surface était conductrice. En effet, si, après avoir coupé la communication avec la source, on met, pendant un in-

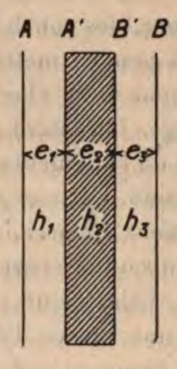
stant, A à la terre et qu'on l'enlève ensuite, on constate qu'elle n'est pas chargée négativement, comme cela devrait être si, dans le diélectrique et au voisinage de sa surface, il existait une couche d'électricité positive.

D'ailleurs, si, entre le diélectrique et les armatures, on ménage des couches d'air, on observe les mêmes phénomènes : augmentation de la charge avec le temps et charges résiduelles; dans ce cas, on ne saurait les attribuer à une pénétration de la charge de l'armature vers l'intérieur du diélectrique.

L'explication suivante des propriétés des diélectriques me paraît satisfaisante.

Prenons le cas de la figure 9, où le diélectrique est séparé des armatures par des lames d'air. Mettons l'armature A en communication avec une source d'électricité

Fig. 9.



positive, B à la terre. Un champ électrique prend naissance entre les deux armatures; ce champ *polarise* le diélectrique. La polarisation consiste dans la séparation, dans chaque élément de volume, des deux électricités; elle fait apparaître à la surface du diélectrique des couches d'électricité libre. Dans l'hypothèse de Mossotti, la séparation des deux éléments finit lorsque le champ à l'inté-

rieur des petites sphères est nul; dans celle de Lorenz, lorsque la force qui tend à ramener l'ion dans la position primitive est équilibrée par l'action du champ électrique extérieur. Dans le cas considéré, la face A′ se couvre d'électricité négative, la face B d'électricité positive.

Le condensateur étant chargé, mettons l'armature A à la terre, le condensateur se décharge; la charge des armatures, ainsi que les couches de polarisation, disparaissent.

Si le diélectrique ne présente pas de phénomènes d'absorption, la polarisation, au moment de la charge, est instantanée; elle atteint immédiatement sa valeur définitive; de même, au moment de la décharge, la disparition de la polarisation est immédiate et complète.

Si, au contraire, le diélectrique présente des phénomènes d'absorption, c'est que la polarisation, au moment de la charge, n'atteint pas immédiatement sa valeur définitive; elle augmente avec la durée de l'électrisation et paraît tendre vers une limite; de même, après une décharge brusque, on observe, pendant quelque temps, une décharge lente et continue.

Dans le premier cas, on peut assimiler la polarisation à un déplacement élastique des particules électrisées; celles-ci reviennent à leur position d'équilibre à mesure que la force qui les avait déplacées disparaît. Dans le deuxième cas, les particules électrisées ne reviennent pas immédiatement à leur position d'équilibre une fois le champ électrique extérieur disparu; elles sont retenues hors de cette position par d'autres forces dont la nature nous est inconnue. Ces forces ne peuvent pas être assimilées à des forces de frottement, à cause surtout du fait suivant :

Après avoir obtenu une décharge partielle en mettant au sol l'armature A, isolons celle-ci; nous observerons que son potentiel augmente peu à peu et que, au bout de quelque temps, il devient possible d'obtenir une nouvelle

décharge en remettant A au sol. Ainsi, après une première décharge, le déplacement des particules, qui n'était pas élastique, le redevient avec le temps; on ne peut expliquer cette particularité par des frottements; on peut, au contraire, s'en rendre compte si l'on assimile le déplacement des particules électrisées à la déformation d'un ressort imparfaitement élastique. Cette même assimilation permet d'expliquer le phénomène suivant observé par lord Kelvin (¹). L'armature intérieure d'une bouteille de Leyde, dont l'armature extérieure est à la terre, reçoit d'abord une charge positive pendant plusieurs semaines, puis une charge négative pendant 24 heures; enfin, une nouvelle charge positive pendant 5 minutes; l'armature intérieure étant ensuite isolée, on remarqua que son potentiel présentait, avec le temps, des oscillations alternativement positives et négatives. Ce sont là des particularités semblables à celles présentées par la tension d'un ressort bandé tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, au delà de sa limite d'élasticité et laissé ensuite libre de se détendre.

49. *Calcul des couches de polarisation.* — Supposons (*fig.* 9) l'armature B au sol et A en communication avec une source positive de potentiel V et proposons-nous de calculer les charges par unité de surface, σ et $-\sigma$ des armatures A et B, ainsi que les charges de polarisation $-\sigma'$ et $+\sigma'$ des faces A' et B'. Soient h_1, h_2, h_3 les champs; on a

$$(1)\qquad \begin{aligned} e_1 h_1 + e_2 h_2 + e_3 h_3 &= V, \\ h_1 = h_3 &= 4\pi\sigma, \\ h_2 &= 4\pi(\sigma - \sigma'); \end{aligned}$$

d'autre part, comme il n'existe pas sur les faces A', B' des couches autres que celles dues à la polarisation actuelle,

(¹) Congrès international des Électriciens. Paris, 1881.

on a

$$(2) \qquad h_1 = K h_2,$$

K étant le pouvoir inducteur spécifique du diélectrique ; on tire de ces équations les formules connues

$$\sigma = \frac{V}{4\pi\left(e_1 + e_3 + \frac{e_2}{K}\right)}$$

$$\sigma' = \frac{K - 1}{K}\sigma.$$

Mettons A à la terre et supposons que les couches $\pm\sigma'$ ne disparaissent pas totalement ; soient $+s$ et $-s$ les densités des couches résiduelles sur les faces B′ et A′. Soient $\pm\sigma_1$ les charges des armatures A et B, $\mp\sigma'_1$ les charges de polarisation actuelle. Nous avons

$$e_1 h_1 + e_2 h_2 + e_3 h_3 = 0,$$
$$h_1 = h_3 = 4\pi\sigma_1,$$
$$h_2 = 4\pi(\sigma_1 - \sigma'_1 - s).$$

Mais la relation (2) ne subsiste plus, car nous supposons que sur les faces A′, B′ persiste une charge $\mp s$, qui n'est pas due à la polarisation actuelle ; en retranchant du champ total le champ dû à cette charge s, nous avons

$$h_1 - 2\pi s = K(h_2 + 2\pi s);$$

on tire de ces équations

$$\sigma_1 = \frac{e_2}{K(e_1 + e_2) + e_2}\,\frac{1 + K}{2}\,s.$$

Supposons que la charge résiduelle s soit une fraction α de la charge de polarisation primitive σ', il vient

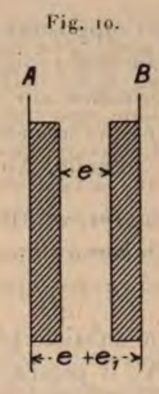
$$\sigma_1 = \alpha\,\frac{e_2}{e_2 + K(e_1 + e_3)}\,\frac{K^2 - 1}{K}\,\sigma.$$

Ainsi, lorsque l'on met l'armature A en contact alterna-

tivement avec la source de potentiel V et la terre, la charge des armatures, au lieu de varier de σ à zéro, varie, dans le cas de la lame diélectrique, de σ à σ_1. Si l'épaisseur e_2 de cette lame est très petite relativement à l'épaisseur $e_1 + e_3$, de l'air, σ_1 sera voisin de zéro; c'est le cas des couches minces de caoutchouc.

Les choses se passeront de la même façon si, au lieu d'avoir une seule lame diélectrique, on en avait deux appliquées contre les armatures A et B (*fig.* 10).

Fig. 10.



Seulement, dans ce cas, on peut supposer, si l'on veut, que les charges $\pm\sigma$ ne se trouvent plus sur les armatures, mais à la surface du diélectrique.

50. *Production de l'effluve.* — Considérons le condensateur représenté par la figure 10 et supposons d'abord les lames diélectriques enlevées; établissons entre les armatures une différence de potentiel croissante V, le champ électrique H est donné à chaque instant par

$$H = \frac{V}{e + e_1};$$

pour une certaine valeur H_1 du champ, l'effluve ou l'étincelle se produit et le condensateur se décharge. H_1 est le

champ critique, le potentiel critique correspondant est

$$V_1 = H_1(e + e_1).$$

Introduisons maintenant les deux lames diélectriques d'épaisseur totale e_1 et calculons de nouveau le potentiel critique V_2, différent de V_1 mais correspondant au même champ H_1 dans l'air. Le champ dans le diélectrique est $\frac{H_1}{K}$; nous avons donc

$$V_1 = H_1\left(e + \frac{e_1}{K}\right);$$

le potentiel critique V_2 est donc moindre que V_1. Pour tout potentiel supérieur à V_2 l'effluve se produit, les faces A′, B′ se couvrent de couches d'électricité égales à celles de H et de B, et le champ dans l'air devient nul.

Il est à remarquer que, si l'on veut éviter l'effluve, la charge maximum que peut recevoir le condensateur, quelle que soit l'épaisseur ou la nature du diélectrique, est toujours

$$\sigma = \frac{H_1}{4\pi}.$$

Il en résulte que, dans les expériences de convection, la présence du diélectrique sur le disque et ses armatures ne *peut pas augmenter la charge* et par conséquent l'effet utile, car, si l'on veut éviter l'effluve, il faut diminuer le potentiel; si l'on garde celui-ci constant, la présence du diélectrique, *loin d'empêcher la production de l'effluve, la facilite*. Exemple : supposons $e = e_1$, $K = 5$, on a

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{6}{10}.$$

Ainsi, si dans l'air on pouvait charger le condensateur à 10000 volts, on ne pourra plus le charger qu'à 6000 volts après l'introduction du diélectrique; au delà de cette valeur l'*étincelle éclate*.

En résumé, si l'on revient aux expériences de convection, la présence des diélectriques sur le disque tournant et ses armatures introduira les modifications suivantes :

1° Pour une même différence de potentiel la charge du disque est plus grande;

2° Cette charge pourra être considérée comme distribuée, non pas sur le disque lui-même, mais sur la face du diélectrique en contact avec le disque;

3° Les faces du diélectrique se couvrent de couches de polarisation, en partie résiduelles, égales et de signes contraires.

Le disque emporte avec lui la couche diélectrique dont il est couvert, il entraîne ainsi, outre sa propre charge, les deux couches de polarisation du diélectrique.

Quel est l'effet magnétique de ces couches d'électricité libre?

D'après M. Lorenz, cet effet serait le même que si les couches étaient formées d'électricité vraie de même densité; d'après Hertz l'effet serait $\frac{K}{K-1}$ fois plus grand.

Quoi qu'il en soit, si l'épaisseur du diélectrique est faible par rapport aux distances où se trouvent l'aiguille aimantée ou la bobine induite destinée à vérifier l'existence du champ magnétique, l'effet de ces deux couches égales et de signes contraires sera négligeable.

4° Dans le cas où le diélectrique présente des effets d'absorption, si, les armatures étant au sol, on met le disque en communication alternativement avec une source d'électricité et avec le sol, la variation de la charge du disque sera moindre que celle qui résulte de sa capacité et de son potentiel; il en sera de même de l'effet magnétique observé qui ne dépend que de la variation de la charge; il est donc correct de mesurer directement celle-ci (courant de charge u dans mes expériences) plutôt que la capacité et le potentiel du disque.

5° Le potentiel critique après l'introduction du diélectrique sera moindre que le potentiel critique dans l'air. Lorsque ce potentiel est dépassé, l'effluve se produit entre les faces en regard des diélectriques couvrant le disque et ses armatures, ces faces se couvrent de couches d'électricité vraie égales et de signes contraires à celles du disque et des armatures. La charge totale du disque sera donc nulle et l'effet magnétique sera également nul; il n'est pas nécessaire, pour cela, que la couche qui couvre le disque ait une épaisseur notable, le phénomène se produit même en l'absence de toute couche diélectrique sur le disque, il suffit qu'il y en ait une sur l'armature; si le potentiel critique est dépassé, la charge du disque ira se coller, au moyen de l'effluve, sur la face du diélectrique couvrant l'armature, et le disque ne portera plus aucune charge.

51. *Expériences faites.* — J'ai déjà exposé (n° 9) les expériences et les résultats obtenus par MM. Pender et Crémieu à ce sujet; ils ont observé que l'effet magnétique du disque en mouvement se réduisait au *dixième* de sa valeur lorsqu'ils couvraient le disque et ses armatures de couches diélectriques. Ils essaient d'expliquer ce résultat: soit en admettant que les diélectriques empêchent la charge des conducteurs qu'ils recouvrent, fait invraisemblable et qui se trouve d'ailleurs en contradiction avec la *constance du débit* constatée par les mêmes expérimentateurs; soit par une influence directe des diélectriques ...t magnétique des charges qui se trouveraient à ...nétration.

... reporte aux modifications introduites par ...ues, telles qu'elles ont été résumées plus ... explications de MM. Pender et Crémieu ne ...vent pas être acceptées.

La modification décrite au 4° pourrait bien intervenir si l'épaisseur du diélectrique était comparable à celle de

l'air, mais elle serait insuffisante pour expliquer une réduction des effets au dixième.

D'un autre côté une véritable pénétration de la charge à l'intérieur des diélectriques paraît invraisemblable; il est encore plus invraisemblable d'admettre qu'une fois pénétrée la charge pourrait ne plus produire d'effet magnétique. Admettons-le pourtant. Il resterait encore à expliquer le fait suivant : lorsque le *disque seul* était couvert de diélectrique les déviations tombaient de 140^{mm} à 100^{mm}, mais lorsque les armatures étaient couvertes aussi, les déviations tombaient à 15^{mm}! Il est impossible d'expliquer ce dernier résultat par des pénétrations de charges.

Pour voir ce qu'il en était, j'ai fait moi-même des expériences dans les conditions suivantes :

1° Disque nu, armatures nues;

2° Disque nu, armatures couvertes d'une lame de verre de 4^{mm} d'épaisseur;

3° Disque couvert d'une couche très mince de caoutchouc et d'une couche de gomme laque, armatures nues;

4° Disque comme au 3°, armatures comme au 2°.

Le courant de charge et la vitesse étant les mêmes dans ces quatre séries d'expériences, l'effet magnétique fut le même, aux erreurs d'expérience près (moins de 5 pour 100).

Il faut en conclure que, à ce point de vue aussi, l'effet magnétique d'un courant de convection est identique à celui d'un courant de conduction équivalent, c'est-à-dire qu'il est indépendant de la présence des diélectriques. L'effet magnétique reste le même, que la charge en mouvement soit distribuée à la surface d'un conducteur, à la surface ou même à l'intérieur d'un diélectrique si l'on veut admettre que dans mes expériences (qui ne diffèrent pas, à ce point de vue, de celles de MM. Pender et Crémieu) il a pu y avoir une véritable pénétration de la charge.

Les résultats de MM. Pender et Crémieu ne peuvent être attribués qu'à une erreur expérimentale, probablement à la production de l'effluve (5°).

L'effet magnétique des courants et la théorie de Maxwell.

52. Dans son expérience, Rowland vérifie l'existence du champ magnétique créé par une couronne métallique électrisée, tournant autour de son axe.

Dans cette expérience, l'analogie entre le courant de convection produit et un courant de conduction est complète.

L'intensité, mesurée par la quantité d'électricité que traverse par seconde un plan passant par l'axe de la couronne, est la même quel que soit le plan, et le courant de convection se ferme sur lui-même.

L'expression même de *courant électrique* impliquant l'idée d'un transport d'électricité, aurait pu conduire Rowland à tenter son expérience, dont il pouvait soupçonner le résultat, par analogie et en dehors de toute théorie.

53. *Champ magnétique d'une petite sphère électrisée en mouvement.* — Il n'en est plus de même si nous considérons, par exemple, une petite sphère électrisée en mouvement; nous ne trouvons plus l'analogue de ce cas parmi les phénomènes de conduction qui nous sont familiers et nous serions embarrassés de prévoir, en dehors de toute théorie, quel sera l'effet magnétique d'une pareille sphère.

La théorie de Maxwell permet, au contraire, de résoudre cette question.

Je remplacerai, pour les applications que j'en ferai ici, les six équations reliant entre elles les composantes des champs électriques et magnétiques, par les deux lois sui-

vantes, dont les six équations n'en sont que la traduction analytique :

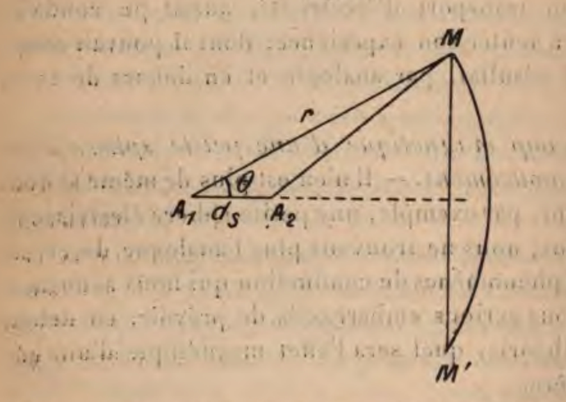
1° Le travail de la force électrique le long d'un contour fermé est égal à la dérivée, par rapport au temps, du flux d'induction magnétique traversant une surface quelconque limitée par le contour considéré.

2° Le travail de la force magnétique le long d'un contour fermé est égal à la dérivée par rapport au temps du flux d'induction électrique traversant une surface quelconque limitée par le contour considéré.

Ces énoncés supposent qu'on a pris pour unité de vitesse la vitesse de la lumière et qu'il n'existe pas des courants de conduction.

Appliquons la 2e loi à la recherche du champ magnétique créé par une petite sphère électrisée, portant une charge m et animée d'une vitesse V, petite par rapport à la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques.

Fig. 11.



Soient (*fig.* 11) A_1 et A_2 les positions de la sphère aux époques t et $t + dt$. Pour avoir le champ ou la force magnétique h en un point M, nous écrirons que le travail ϖ de cette force le long d'une circonférence MM', décrite autour du prolongement de $A_1 A_2$, est égal à la dérivée

par rapport au temps du flux d'induction électrique Φ traversant une surface S, limitée par la circonférence.

$$\mathfrak{E} = \frac{d\Phi}{dt}. \tag{1}$$

Par raison de symétrie h est le même le long de la circonférence et tangent à celle-ci ; on a donc :

$$\mathfrak{E} = 2\pi r \sin\theta \times h.$$

Le flux Φ est proportionnel à l'angle solide suivant lequel on voit, du centre de la sphère électrisée, la circonférence limitant S :

$$\Phi = 2\pi(1 - \cos\theta)m,$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = 2\pi m \sin\theta \frac{d\theta}{dt};$$

il en résulte en vertu de (1)

$$h = \frac{m}{r}\frac{d\theta}{dt}.$$

Mais

$$r\,d\theta = ds \sin\theta, \qquad V = \frac{ds}{dt},$$

donc

$$h = \frac{mV\sin\theta}{r^2}. \tag{2}$$

*Le champ magnétique d'une petite sphère portant une charge m et animée d'une vitesse V est donc identique au champ produit, d'après la loi de Laplace, par un élément de courant de moment mV et dirigé suivant la vitesse de la sphère. Nous pouvons dire que ce champ est dû à un élément de courant de convection de moment m*V.

Nous avons obtenu ce résultat en tenant compte seulement de la variation du flux d'induction électrique à travers une surface limitée à la circonférence MM'. Cette variation est évidemment la même quelle que soit la surface S, sauf lorsque celle-ci coupe la sphère électrisée en

mouvement. Dans ce cas la variation de flux à travers la surface S diffère de $4\pi\,dq$ de la variation de flux à travers une surface voisine ne coupant pas la sphère; dq étant la quantité d'électricité traversant, par convection, la surface S pendant dt. Nous sommes donc *obligés*, pour qu'il n'y ait pas contradiction, de remplacer $\frac{d\Phi}{dt}$ par l'expression

$$\frac{d\Phi}{dt} + 4\pi \frac{dq}{dt}$$

que l'on peut écrire :

$$4\pi (I_d + I_c)$$

en posant

$$I_d = \frac{1}{4\pi} \frac{d\Phi}{dt}, \qquad I_c = \frac{dq}{dt}.$$

I_d est le courant de déplacement, I_c le courant de convection. La loi dont nous sommes partis *devra* donc s'énoncer comme il suit :

Le travail de la force magnétique le long d'un contour fermé est égal à 4π fois le courant total traversant une surface quelconque limitée par le contour considéré; le courant total comprenant (en l'absence des courants de conduction) le courant de déplacement et le courant de convection.

Nous pouvons donc conclure :

1° L'effet magnétique de la convection électrique est une conséquence nécessaire des équations de Maxwell.

2° Dans le cas où l'on a affaire à des corps électrisés en mouvement, nous sommes *obligés*, en dehors même de l'expérience, et pour qu'il n'y ait pas contradiction, de compléter les équations de Maxwell et d'introduire dans l'expression du courant total un terme relatif au courant de convection.

54. *Fermeture des courants de convection. Courants de déplacement.* — D'après Maxwell les courants de conduction ouverts, qui prennent naissance dans le fil

réunissant deux conducteurs de potentiels différents, se ferment par des courants de déplacement.

Si h' est le champ électrique en un point d'un milieu de capacité inductive spécifique K, le courant de déplacement en ce point est

$$i_d = \frac{K}{4\pi}\left(\frac{dh'}{dt}\right),$$

$\left(\frac{dh'}{dt}\right)$ étant la dérivée géométrique du secteur h'.

Il est facile de vérifier que l'intensité du courant total de fermeture est égale à l'intensité du courant fermé.

Les courants de convection se ferment également par des courants de déplacement.

Voici comment on peut ramener à des idées plus familières la distribution des courants de déplacement, produits par une sphère électrisée en mouvement. Soient en un point M, H_1 et H_2 les vecteurs représentant les champs électriques, lorsque la sphère se trouve en A_1 et en A_2. Le courant de déplacement est proportionnel à la résultante des vecteurs $-H_1$ et H_2, c'est-à-dire au champ dû à deux sphères situées l'une en A_1 de charge $-m$, l'autre en A_2 de charge m.

Cette remarque peut être généralisée. La distribution des courants de déplacement provoqués par le mouvement d'un système de corps électrisés est la même que celle du champ électrique créé par deux systèmes : l'un étant le système en mouvement lui-même à l'époque $t + dt$, l'autre ce même système dans la position qu'il occupe à l'époque t, portant des charges de même distribution mais de signes contraires à celles du système en mouvement.

55. *Remarque.* — Tous les courants étant fermés on peut, théoriquement du moins, trouver le champ magnétique en chaque point de l'espace, en se servant des deux lois énoncées plus haut, ou des équations équivalentes.

Mais pratiquement il peut y avoir avantage à se servir de la loi de Laplace qui donne le champ magnétique d'un élément de courant.

Un courant de déplacement produit, d'après Maxwell, un champ magnétique identique à celui d'un courant de conduction de même intensité.

Dans ces conditions y a-t-il lieu, en appliquant la loi de Laplace, de tenir compte des courants de déplacement qui ferment les courants de convection? Non. La formule (2) montre en effet que le champ magnétique, dû à la sphère électrisée en mouvement, est celui donné par la loi de Laplace appliquée à l'élément de courant de convection *seulement;* il en résulte que *la loi de Laplace appliquée aux courants de déplacement de fermeture donne un champ magnétique nul pour tous les points de l'espace.*

On pourrait démontrer aussi que, suivant la loi de Laplace, les courants de déplacement fermant les courants de conduction donnent également un champ nul pour tous les points de l'espace.

Sur les lignes de force.

56. Une ligne de force électrique est une ligne dont la direction en chaque point est celle du champ électrique; une pareille ligne part toujours d'un corps électrisé positivement et se termine sur un corps électrisé négativement.

Faraday, à qui l'on doit la notion des lignes de force, leur attribuait une existence matérielle; elles seraient soumises à des tensions longitudinales et se repousseraient entre elles transversalement.

La production du champ magnétique par les corps électrisés en mouvement a été attribuée aux lignes de force qui, solidaires des corps électrisés, étaient entraînées dans leur mouvement.

Si l'on veut interpréter les résultats des expériences de convection suivant cette façon de concevoir les choses, on se heurte à des difficultés inextricables.

Dans les expériences où le disque tourne entre deux armatures de façon que le champ électrique extérieur soit nul, les lignes de force partent du disque et se terminent sur les armatures.

1° Lorsque le disque tourne et les armatures sont fixes, qu'arrive-t-il avec les lignes de force? Sont-elles entraînées dans le mouvement du disque pendant que leurs extrémités se trouvant sur l'armature glissent sur celle-ci?

Il faut l'admettre, si l'on attribue la production de l'effet magnétique au mouvement des lignes de force.

Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour supposer qu'une partie seulement des lignes de force partant du disque sont entraînées dans son mouvement pendant que l'autre partie resterait fixe.

2° Si les lignes de force sont toutes entraînées quand le disque seul est en mouvement, pourquoi, ainsi que l'expérience le prouve, l'effet magnétique s'annule-t-il lorsqu'on fait tourner les armatures avec le disque et pourquoi ce même effet devient-il deux fois plus grand lorsque les armatures tournent en sens contraire du disque? Qu'arrive-t-il avec les lignes de force dans ce dernier cas?

3° Comment peut-il y avoir un champ magnétique au delà des armatures, c'est-à-dire là où il n'y a pas de lignes de force électriques en mouvement?

Il est impossible de répondre à ces questions sans renoncer à la conception des lignes de force selon Faraday (¹).

Heureusement, cette conception n'est la conséquence

(¹) Si l'on y renonçait, il y aurait moyen de tout concilier en supposant que chaque élément de charge émet des lignes de force, indé-

d'aucune théorie précise, et l'on peut l'abandonner sans inconvénient comme on abandonnera, avec le temps, tous les essais de représenter par des images mécaniques les propriétés du milieu qui est le siège des phénomènes électromagnétiques.

On peut dire, au contraire, que les expériences de convection prouvent que cette conception ne correspond nullement à la réalité.

Sur le champ magnétique créé par les corps électrisés entraînés dans le mouvement de la Terre.

57. L'effet magnétique d'une charge électrique étant proportionnel à la vitesse, il semble naturel d'essayer de vérifier l'existence de cet effet pour les corps électrisés entraînés avec l'énorme vitesse de translation de la Terre. Cette vitesse est de 30^{km} par seconde, et, si l'on en tient compte, le calcul montre qu'il doit exister, autour des corps électrisés, un champ magnétique appréciable.

Prenons, à titre d'exemple (*fig.* 12), le cas d'un condensateur plan dont les armatures A et B se déplacent dans leur propre plan et dans la direction de la flèche F avec une vitesse de 30^{km} à la seconde.

---

pendantes de celles émises par les autres éléments de charge, qu'il entraîne avec lui.

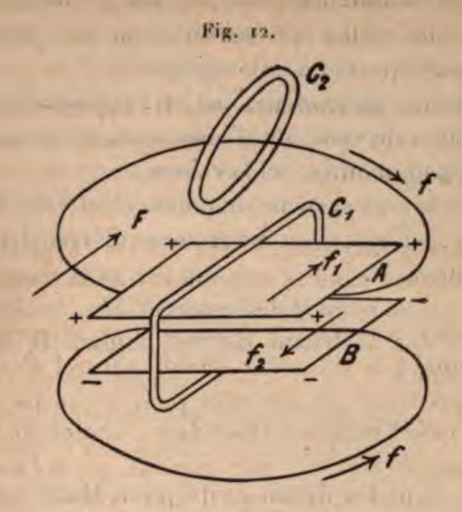
Dans ce cas, le disque n'emporterait que les lignes de force de ses propres *éléments* de charge, celles des armatures seraient fixes.

Suivant cette conception, au delà des armatures, les deux systèmes de lignes de force se compensent au point de vue électrostatique. Mais, comme il n'y a que les lignes de force appartenant aux éléments de charge du disque qui sont en mouvement, il y a production de champ magnétique; ce champ est nul si les armatures tournent avec le disque et devient double si elles tournent en sens contraire.

Seulement cette conception, invraisemblable en tant que réalité physique, n'est plus conforme aux idées de Faraday et ne constitue qu'une traduction géométrique, sans utilité, de la formule de Laplace appliquée aux courants de convection produits par les éléments de charge en mouvement.

L'armature A, chargée positivement, donnera une nappe de courants de convection dirigés suivant la flèche f_1;

Fig. 12.



l'armature négative B, une nappe dirigée suivant f_2. Ces deux nappes sont réunies par des courants de déplacement.

Nous avons ainsi l'équivalent d'un solénoïde produisant un champ magnétique figuré par deux lignes de force ayant la direction des flèches f.

Si les armatures sont distantes de 1^{cm} et le potentiel de charge de 20000 volts, le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde atteint $\frac{1}{30}$ de la valeur du champ terrestre horizontal. Il semble donc qu'on puisse déceler ce champ soit directement par l'aiguille aimantée, soit par des phénomènes d'induction.

Une spire, telle que C_1 ou C_2, semble traversée par un flux magnétique qui, apparaissant ou disparaissant avec la charge du condensateur, produirait dans cette spire un courant d'induction.

La production de ce courant ainsi que l'action du champ

sur l'aiguille aimantée sont d'autre part contraires aux théories actuelles, suivant lesquelles le mouvement de la Terre n'aurait tout au plus, sur les phénomènes électriques, qu'une influence de l'ordre du carré de l'aberration, c'est-à-dire tout à fait négligeable ([1]).

En réalité ces phénomènes, action sur l'aiguille aimantée et production de courants d'induction, ne se produisent pas. Je vais en montrer ici la raison :

Considérons un système de points électrisés de masses m_1, m_2, ..., animés d'un mouvement de translation commun de vitesse V.

Soient, en un point M de l'espace h_1, h_2, ..., les champs électriques dus à chacun de ces points, H le champ résultant. On a

$$(1) \qquad h_1 = \frac{m_1}{r_1^2}, \qquad h_2 = \frac{m_2}{r_2^2}, \qquad \ldots,$$

r_1, r_2, ... étant les distances du point M aux points m_1, m_2, ...

Soient de même h'_1, h'_2, ... les champs magnétiques dus au mouvement de chacun des points électrisés, H′ le champ magnétique résultant, θ_1, θ_2, ... les angles que font les droites Mm ou les vecteurs h avec la vitesse de translation; on a (n° 53) :

$$h'_1 = \frac{m_1 V}{r_1^2} \sin\theta_1, \qquad h'_2 = \frac{m_2 V}{r_2^2} \sin\theta_2,$$

ou, en tenant compte de (1) :

$$(2) \qquad h'_1 = V h_1 \sin\theta_1, \qquad h'_2 = V h_2 \sin\theta_2.$$

Ces champs h' sont perpendiculaires à la vitesse de translation et aux vecteurs h; on peut les obtenir en projetant ces derniers sur un plan normal à la translation et passant par M, et en faisant tourner ensuite les projections

([1]) M. Larmor l'a montré, en particulier, pour la déviation de l'aiguille aimantée (*Aether and Matter*, p. 65).

de 90° dans ce plan et autour d'une parallèle MV à la vitesse.

Il en résulte qu'on obtiendra de la même façon H′ en partant de H, car H′, résultante des projections, est égale à la projection de la résultante H.

Ainsi : pour avoir, en un point M, le champ magnétique dû à un système de corps électrisés animés d'un mouvement de translation de vitesse V, il suffit de projeter le vecteur H, représentant le champ électrique, sur un plan normal à la translation et passant par M; la projection tournée de 90° autour d'une parallèle MV à la translation, et multipliée par V, nous donnera le vecteur H représentant le champ magnétique.

Rapportons les champs H et H′ à un système d'axes coordonnés, entraînés dans le mouvement de translation et dont l'axe des Z est dirigé suivant la vitesse. Soient X, Y, Z; X′, Y′, Z′, les composantes des champs H et H′, il est facile de voir que, d'après ce qui vient d'être dit, on a

$$X' = VY, \qquad Y' = -VX, \qquad Z' = 0.$$

Je vais démontrer maintenant que, malgré la vraisemblance de la figure 12, aucun flux magnétique ne peut traverser une spire *conductrice* telle que C_1 ou C_2, entraînée dans le mouvement général (¹).

En effet, considérons (*fig.* 13) une surface S limitée par la spire conductrice C; soient α, β, γ les angles di-

(¹) Cette vraisemblance a pu tromper M. Liénard [*La théorie de Lorenz et celle de Larmor* (*Écl. électrique*, 1898)]. Pour montrer la petitesse des phénomènes électriques dus au mouvement de la Terre, M. Liénard prend précisément le cas de la figure 12, il calcule le flux traversant la spire C_1 et la quantité d'électricité induite par sa disparition. Cette quantité, dit M. Liénard, est trop petite pour pouvoir être mesurée. Si le calcul était juste, elle ne serait pas plus petite que celles qu'on a mesurées dans les différentes expériences sur la convection; en réalité, comme on le verra, cette quantité d'électricité n'est pas petite mais *nulle*.

recteurs de la normale à un élément $d\sigma$ de cette surface; le flux traversant la spire C est

$$\Phi = \int\int_S (X' \cos\alpha + Y' \cos\beta + Z' \cos\gamma)\, d\sigma,$$

l'intégrale étant étendue à toute la surface S.

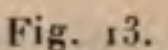
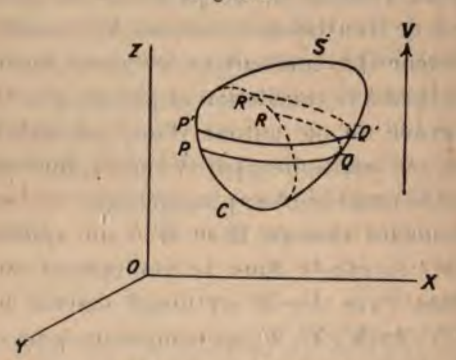


Fig. 13.



Remplaçant X', Y', Z' par leurs valeurs, il vient

$$\Phi = \int\int_S (Y \cos\alpha - X \cos\beta)\, d\sigma.$$

Considérons un élément $\delta\Phi$, de cette intégrale, compris entre deux plans parallèles à xOy, distants de dz et coupant S suivant les lignes PQR, P'Q'R'; nous avons

$$\delta\Phi = dz \int_{PQR} \left(Y \frac{\cos\alpha}{\sin\gamma} - X \frac{\cos\beta}{\sin\gamma} \right) dl,$$

dl étant l'élément de longueur de la ligne PQR et l'intégrale étant prise le long de ce contour de P en R.

Il est facile d'établir que l'on a

$$\frac{\cos\alpha}{\sin\gamma}\, dl = dy, \qquad \frac{\cos\beta}{\sin\gamma}\, dl = -\,dx;$$

l'intégrale précédente devient donc

$$\delta\Phi = dz \int_{PQR} X\, dx + Y\, dy;$$

cette intégrale est nulle, car $\int_{PQR} X\,dx + Y\,dy$ représente la différence de potentiel entre les points P et R situés sur un même conducteur.

Il en résulte que Φ est nul aussi. Le flux magnétique traversant la spire conductrice C est donc *constamment nul*, aucun courant ne s'induira dans cette spire, ni à la charge ni à la décharge des conducteurs environnants.

L'explication physique de ce fait assez curieux est la suivante : la spire conductrice se charge par influence et l'électricité induite en mouvement crée à travers la spire un flux magnétique, qui se trouve être égal et de signe contraire à celui produit par le reste des conducteurs.

Le flux magnétique est également nul à l'intérieur des conducteurs et des enceintes métalliques fermées; l'aiguille aimantée, si elle est entraînée dans le mouvement général de translation, ne pourra donc pas, non plus, déceler le champ magnétique dont il s'agit.

Remarquons que, dans cette démonstration, nous avons supposé la distribution de la charge la même qu'à l'état de repos; la différence, s'il y en avait une, ne pourrait être qu'inappréciable, car les expériences d'électrostatique se font comme si la Terre était immobile.

J'ai laissé de côté le champ dû aux courants de déplacements; j'ai montré, en effet (n° 55), qu'il n'y avait pas lieu d'en tenir compte si, comme nous l'avons fait, on applique, pour trouver le champ, la loi de Laplace.

RÉSUMÉ.

1° J'ai établi, d'une façon certaine et par des moyens nouveaux, l'existence de l'effet magnétique de la convection électrique, à une époque où l'on doutait encore de l'existence de cet effet.

Dans mes expériences et aux erreurs d'expérience

près, les courants de convection se sont toujours comportés, au point de vue de l'effet magnétique, comme des courants de conduction de même intensité.

La présence de conducteurs produit un amortissement identique dans les deux cas.

La constance de l'effet observé, malgré l'obliquité du disque et la coexistence d'autres effets secondaires de conduction, prouve que cet effet peut se retrancher ou s'ajouter aux effets magnétiques dus à la conduction.

2° J'ai établi théoriquement et expérimentalement les conditions dans lesquelles se fait l'entraînement de la charge par les conducteurs en mouvement.

3° J'ai montré expérimentalement que, comme on pouvait le prévoir d'après leurs propriétés, l'influence des diélectriques sur l'effet magnétique des charges en mouvement est nulle.

4° J'ai rattaché d'une façon élémentaire l'effet magnétique de la convection à la théorie de Maxwell et j'ai montré, toujours d'une façon élémentaire, l'impossibilité où l'on se trouve de déceler le champ magnétique qui pourrait être créé par les corps électrisés entraînés dans le mouvement de la Terre.

5° Je pense avoir montré que la conception de la matérialité des lignes de force, suivant Faraday, ne correspond pas à la réalité et qu'il faut abandonner cette conception.

6° Tous les phénomènes qui interviennent dans les expériences de convection, et ceux qui s'y rattachent de près ou de loin, forment un tout cohérent sans aucune contradiction.

7° Il résulte de ce qui précède et en rapprochant mes propres expériences de celles de Rowland, de M. Pender et de M. Eichenwald, que nous sommes autorisés à conclure que l'effet magnétique de la convection, tel qu'il résulte des théories actuelles, est vérifié par l'expérience.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME II (8e SÉRIE).

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME II
DE LA 8e SÉRIE.

34294 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55





